# ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 19 MARS 1923.

PRÉSIDENCE DE M. ALBIN HALLER.

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

En annonçant le décès de M. Van der Waals, M. A. HALLER a prononcé l'allocution suivante:

L'Académie vient de perdre en la personne de M. VAN DER WAALS, un de ses Associés étrangers qui, par la haute portée de son œuvre et l'influence qu'elle a exercée, doit être rangé parmi les savants les plus féconds et les plus distingués de notre époque.

A l'exemple de plusieurs de ses compatriotes, notre regretté confrère a eu une prédilection marquée pour la physique mathématique et la physicochimie.

Il n'est pas de physicien ni de chimiste qui ne connaissent les remarquables études de l'auteur sur les liquides et les gaz, études qui ont abouti à l'établissement des équations d'état vérifiées expérimentalement, malgré quelques divergences de détails, par M. Amagat et plusieurs autres physiciens de marque. On sait d'autre part que M. Van der Waals ne s'est pas seulement occupé des fluides isolés. A partir de 1889, il a publié une série de mémoires relatifs au cas infiniment plus compliqué des fluides mélangés. Les théories émises ont encore donné lieu à un nombre considérable de recherches expérimentales, soit dans les laboratoires de M. Kammerling Onnes, en Hollande, soit sous l'impulsion de M. Duhem, en France. Les résultats obtenus ont également confirmé la justesse et la profondeur des conceptions de l'auteur.

Indépendamment de l'œuvre géniale et de haute envergure que nous venons de signaler, M. Van der Waals a encore publié divers mémoires sur le déplacement du maximum de densité de l'eau, sur le potentiel thermodynamique, sur les systèmes ternaires, sur la capillarité, sur la dissociation, sur le nombre de chocs d'une molécule, sur l'influence de l'état

moléculaire des corps dissous sur la tension de vapeur, etc.

Pour terminer ce trop rapide exposé, je ne puis mieux faire que de citer l'opinion de Henri Poincaré, bon juge en la matière, sur l'œuvre de l'éminent savant hollandais. Dans le rapport qu'il lui a consacré, en 1910, il concluait : « On voit que M. Van der Waals a contribué aux progrès de la Physique, non seulement par ses recherches personnelles, mais par les travaux qu'il a inspirés; c'est en effet un de ces hommes qui font travailler parce qu'ils font penser. »

M. A. LACROIX annonce le décès de M. F. de Montessus de Ballore, directeur du Service sismologique du Chili.

ARITHMÉTIQUE. — Sur l'approximation les uns par les autres de nombres rationnels ou incommensurables appartenant à des ensembles énumérables donnés. Note de M. Émile Borel.

La très intéressante Note (') de M. Mordoukhay-Boltovskoy apporte une importante contribution à la solution d'un problème sur lequel j'ai, à diverses reprises, attiré l'attention (²). En combinant les résultats de M. Mordoukhay-Boltovskoy avec ceux que j'avais obtenus de mon côté, il ne serait pas difficile d'énoncer des lois générales sur les propriétés arithmétiques des nombres obtenus à partir des entiers au moyen des opérations algébriques et des opérations exponentielle et logarithmique, au moins dans le cas où ces dernières opérations ne se superposent pas; de nouvelles recherches seraient nécessaires pour le cas où l'on superposerait plusieurs exponentielles ou logarithmes; les résultats déjà acquis rendent cependant très vraisemblable le fait que les lois générales que l'on obtiendrait seraient de même nature.

(1) Comptes rendus, t. 176, 1923, p. 724.

<sup>(2)</sup> Sur la nature arithmétique du nombre e (Comptes rendus, t. 128, 1899, p. 596); Sur l'approximation, les uns par les autres, des nombres formant un ensemble dénombrable (Ibid., t. 136, 1903, p. 297). Ces Notes sont reproduites dans mon Ouvrage: Méthodes et problèmes de théorie des fonctions, Chapitre III (Gauthier-Villars, 1922).

M. Mordoukhay-Boltovskoy utilise surtout comme je l'avais fait ('), la méthode d'Hermite sous la forme que lui avait donnée Hurwitz; il y aurait intérêt, comme je l'ai indiqué (²), à utiliser également les méthodes de Lindemann et Weierstrass.

Je crois qu'il y aurait également intérêt à mettre tous les résultats acquis sur le problème général énoncé dans le titre de cette Note sous une forme utilisant ce que j'ai appelé la hauteur (³); peut-être rapprocherait-on ainsi le moment où ce problème général pourrait être abordé autrement que par des artifices analytiques variant avec chaque cas particulier.

#### MÉCANIQUE CÉLESTE. — Sur la durée de révolution des planètes. Note de M. L. Lecornu.

Dans une Note Sur la correction apportée par la théorie de la Relativité à la durée de révolution newtonienne des planètes (4), M. Jean Chazy dit qu'en attribuant, comme je l'ai proposé, le déplacement résiduel des périhélies à l'action d'une force normale à la vitesse, proportionnelle à celle-ci, et inversement proportionnelle au cube de la distance au Soleil, on serait conduit à admettre, pour la durée des révolutions sidérales, des corrections de l'ordre de la seconde. Cette question mérite d'être examinée de près.

Soient T la durée de la révolution sidérale, a la distance moyenne au Soleil, v la vitesse, quand on tient compte seulement de l'action newtonienne. Soient T', a', v' ce que deviennent ces quantités quand on fait intervenir une force perturbatrice capable de produire, suivant la normale intérieure, une accélération  $2\lambda v'$ ,  $\lambda$  désignant une fonction du rayon vecteur r(5). Appelons f la constante de l'attraction universelle, m et m' les masses du Soleil et de la planète, k le produit f(m+m'). Cherchant seulement à estimer l'ordre de grandeur des variations T'-T et a'-a, nous

<sup>(1)</sup> Méthodes et problèmes de théorie des fonctions, p. 103.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 104.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 120. Voir aussi la Note de M. Carl Störmer, Sur une propriété arithmétique des logarithmes des nombres algébriques (Bulletin de la Société mathématique, 1900). Il s'agit dans cette Note des logarithmes vulgaires, rapports de deux logarithmes naturels, ce qui simplifie beaucoup la question.

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, t. 176, 1923, p. 666.

<sup>(5)</sup> Dans ma Note du 6 février 1922, c'est seulement à titre d'hypothèse accessoire que j'ai suggéré d'adopter pour  $\lambda$  une valeur inversement proportionnelle à  $r^3$ .

pouvons négliger l'influence de l'excentricité. On a alors les deux relations

D'ailleurs 
$$\frac{v^2}{a} = \frac{k}{a^2}, \qquad \frac{v'^2}{a'} = \frac{k}{a'^2} + 2\lambda v'.$$
D'ailleurs 
$$v = \frac{2\pi a}{T} \quad \text{et} \quad v' = \frac{2\pi a'}{T'}.$$
Donc 
$$k = \frac{4\pi^2 a^3}{T^2} = \frac{4\pi^2 a'^3}{T'^2} \left(1 + \frac{\lambda T'}{\pi}\right).$$
Posons

et traitons α, τ, λ comme des infiniment petits. Il vient ainsi

$$3\alpha - 2\tau + \frac{\lambda T}{\pi} = 0.$$

 $a' = a(1+\alpha), \quad T' = T(1+\tau)$ 

Lorsqu'on annule  $\alpha$ , on trouve  $\tau=\frac{\lambda T}{2\,\pi}$ . Mais on peut aussi bien annuler  $\tau$ , ce qui donne  $\alpha=-\frac{\lambda T}{3\,\pi}$ .

Dans le cas d'une orbite elliptique, la valeur moyenne de  $\lambda T$  mesure le déplacement éprouvé par le périhélie pendant la durée d'une révolution. Ce déplacement, pour Mercure, dont la révolution s'effectue en 88 jours, est de moins de  $\frac{1}{8}$  de seconde, en sorte que  $\frac{\lambda T}{\pi}$  vaut environ  $\frac{1}{5}$  10<sup>-6</sup>. Si donc on fait porter entièrement la correction sur le demi-grand axe, celui-ci est altéré de la fraction  $\frac{1}{15}$  10<sup>-6</sup>, qui représente 3<sup>km</sup> ou 4<sup>km</sup> seulement.

Rien n'empêcherait de répartir la correction entre a et T, mais il est clair que la mesure de T est bien plus précise que celle de a, car elle s'obtient en totalisant les durées d'un grand nombre de révolutions et divisant ensuite par ce nombre. Pour calculer a en fonction de T, il faudrait que la valeur de k fût exactement connue.

Ces considérations me portent à penser que dans l'état actuel de la Science l'étude des durées des révolutions sidérales n'est pas susceptible de fournir un argument contre l'existence de la force perturbatrice dont il s'agit.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Autoxydation et action antioxygène. Propriétés catalytiques de l'iode et de ses composés. Cas de l'acroléine (VI). Note de MM. Charles Moureu et Charles Dufraisse.

Ainsi que nous l'avons indiqué dans notre dernière Note (†), nous avons été amenés, conformément à notre théorie du mécanisme de l'action antioxygène, à penser que l'iode et ses composés devaient jouir de propriétés catalytiques dans les phénomènes de l'autoxydation et qu'en particulier ils devaient posséder, dans certaines conditions, la propriété antioxygène. Nous présentons aujourd'hui un premier ensemble d'expériences, qui ont été exécutées sur l'acrolèine, dont on connaît la grande oxydabilité.

I. Comme le point de départ de notre raisonnement était l'action catalytique de l'acide iodique sur l'eau oxygénée, c'est par l'acide iodique qu'il nous a semblé naturel de commencer nos essais. Nous dirons de suite que nous n'avons observé aucune action; peut-être cela tient-il à la trop faible solubilité de l'action iodique dans l'acroléine, qui ne permettrait pas de réaliser la concentration efficace.

La même observation s'applique aux iodates; nos expériences ont été faites avec les iodates de potassium, de sodium, de calcium, de baryum, d'argent.

Nous nous proposons de reprendre ces essais dans de nouvelles conditions. D'autres substances que l'acroléine seront également étudiées au même point de vue.

II. a). Le premier corps que nous avons expérimenté après cet échec est l'iodure de sodium. Les résultats ont été remarquables: à la concentration de  $\frac{1}{1.000}$ , il y avait arrêt complet de l'oxydation, comme avec les phénols les plus actifs.

Les corps suivants ont été ensuite soumis au même essai : iodures d'arsenic, antimoine, bismuth, potassium, lithium, baryum, strontium, calcium, cérium, magnésium, zinc, manganèse, fer, nickel, plomb, cuivre, mercure au maximum, mercure au minimum, mercure-ammonium, argent; iodure d'ammonium; iodhydrates de méthylamine, diméthylamine, triméthylamine; iodure de tétraméthylammonium; iodhydrate d'éthylamine; iodure de tétréthylammonium; iodhydrates de β-méthylspartéine, strychnine, cinchonine, quinidine; iodométhylates α et α' de spartéine, α d'isospartéine; diiodométhylate de diméthylspartéine. Soit, au total, 36 corps.

<sup>(1)</sup> CH. Moureu et CH. Dufraisse, Comptes rendus, t. 176, 1923, p. 624.

Sauf les iodures mercureux et mercurique et l'iodure d'argent, sans doute trop peu solubles, tous se sont montrés nettement antioxygènes à la dose d'environ  $\frac{1}{1.000}$ .

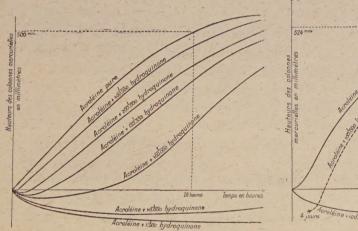
C'est la pleine justification de notre hypothèse. Comme nous l'avions prévu, les iodures minéraux, les iodures d'ammoniums, les iodhydrates de bases organiques, se comportent comme les phénols vis-à-vis de l'action de l'oxygène sur l'acroléine.

Remarquons que, parmi les 33 corps trouvés actifs, 19 sont purement minéraux. Cette constatation semble bien indiquer, ainsi que le prévoit la théorie, que la propriété antioxygène, loin d'être l'apanage d'un groupe de corps (phénols), peut être une propriété très générale et appartenir à des substances de la nature la plus variée.

Comme le prévoyait également notre théorie, nous avons reconnu que les bromures sont beaucoup moins actifs que les iodures, et que les chlorures, comme aussi les fluorures, sont sensiblement inactifs. Il y a bien, à la vérité, des exceptions, mais elles se rencontrent précisément chez les halogénures où la théorie permet de faire soupçonner pour l'ion positif la propriété antioxygène qui manque à l'ion négatif. Ces expériences feront l'objet d'un exposé spécial. Contentons-nous, pour l'instant, de mentionner le cas très curieux du nickel, dont le chlorure est un catalyseur positif d'oxydation, alors que l'iodure du même métal est antioxygène.

- b). Nos observations, comme dans le cas des phénols, étaient faites dans des tubes barométriques. Dans l'ensemble les choses se passent d'une manière analogue, à savoir que, dans le tube témoin (acroléine pure), l'absorption de l'oxygène est rapide, tandis que, dans les tubes où l'acroléine était additionnée de catalyseurs, le mercure, au lieu de s'élever, comme dans le tube témoin, s'abaisse dès le début, par suite de la diffusion de la vapeur d'acroléine, jusqu'à ce qu'un certain niveau soit atteint. L'analogie se poursuit d'ailleurs vis-à-vis des conditions de la formation du disacryle : en même temps qu'ils empêchent l'oxydation de l'acroléine, nos iodures et iodhydrates empêchent aussi sa transformation en disacryle, comme le font les phénols; et, de même que dans le cas de ces derniers, le disacryle n'apparaît que lorsque cesse l'oxydation.
- c). Quant au pouvoir antioxygène, il est certainement du même ordre que celui des phénols. Ainsi, par exemple, pour l'iodhydrate de monométhylamine, on a pu observer une action très nette à la dose de  $\frac{1}{1.000,000}$ , l'arrêt complet de l'oxydation pendant au moins un mois étant constaté pour la dose de  $\frac{1}{1,000}$ .
  - d). Certaines de nos expériences ont dû être interrompues, à cause de

leur durée (plusieurs semaines), sans qu'on ait pu constater le moindre fléchissement de l'action antioxygène (abstraction faite du phénomène parasite décrit dans une Note antérieure). Pour d'autres, au contraire, l'absorption de l'oxygène a été constatée après des temps variables. Mais nous trouvons ici une différence importante entre l'action des iodures minéraux, iodures d'ammoniums et iodhydrates, et celle des phénols. Avec ces derniers, on observait régulièrement et dès le début, aux grandes dilutions, une oxydation d'allure ralentie. Ici, au contraire, une première phase se manifeste par un arrêt, en apparence complet, de l'oxydation, même aux grandes dilutions; puis, dans une deuxième phase, la fonction antioxygène ayant cessé brusquement, l'oxydation s'effectue, mais cette fois l'allure n'en est pas ralentie par rapport à celle du témoin (acroléine pure), et, même, une accélération appréciable a été souvent constatée (¹).



524 mm

Secretary

Sec

Fig. 1. — Courbes d'ascension des colonnes mercurielles pendant l'oxydation, en présence d'hydroquinone.

Fig. 2. — Courbes d'ascension des colonnes mercurielles pendant l'oxydation, en présence d'un iodhydrate.

(Les courbes en pointillé ont été décalées parallèlement à elles-mêmes vers l'axe des ordonnées.)

Il faut noter toutefois qu'aux grandes dilutions l'accélération n'est généralement plus appréciable, ce qui démontre, tout au moins dans le cas de l'acroléine, que la catalyse positive est infiniment moins intense que la catalyse négative.

e). Nous donnons ci-dessus, dans deux graphiques, une série de courbes traduisant l'ascension du mercure en fonction du temps dans les tubes.

<sup>(1)</sup> Rappelons toutefois qu'en étudiant les phénols nous avons rencontré, dans des circonstances spéciales, un cas analogue (accélération dans une deuxième phase).

Elles font bien apparaître la différence de l'action antioxygène entre les phénols, en l'espèce l'hydroquinone, d'une part, et les iodures et iodhydrates, en l'espèce l'iodhydrate de monométhylamine, d'autre part :

On voit que les courbes représentant l'oxydation de l'acroléine en présence de proportions croissantes d'hydroquinone s'abaissent de plus en plus vers l'axe des temps, ce qui correspond à des vitesses d'oxydation

décroissantes, à mesure qu'augmente la proportion du phénol.

Dans les courbes de l'iodhydrate de méthylamine, au contraire, on apercoit d'abord un arrêt plus ou moins prolongé, et, en apparence du moins, total, de l'oxydation; et l'on voit ensuite l'oxydation commencer brusquement, pour se poursuivre dès lors à l'allure du témoin. (Notons que les courbes en pointillé ont été déplacées parallèlement à elles-mêmes, pour pouvoir entrer dans le cadre du graphique.)

Il est superflu d'ajouter qu'avec les autres catalyseurs la nature particulière de chacun d'eux et l'influence de la concentration se mettent facilement en évidence. Dans le cas de l'iodure de bismuth employé à la dose de inon, par exemple, le début de l'oxydation a lieu après 160 heures, et l'on

constate nettement une accélération.

Il est vraisemblable que les deux phases — d'abord arrêt de l'oxydation (catalyse négative), puis commencement brusque de l'oxydation, avec accélération souvent appréciable (catalyse positive plus ou moins nette) — ont toujours lieu, et qu'on les observerait dans tous les cas si l'on prolongeait assez longtemps les observations.

Par exemple, l'iodhydrate de méthylamine paraît arrêter indéfiniment l'oxydation à la dose de  $\frac{1}{1.000}$ , alors que, comme on le voit sur le graphique, l'arrêt ne persiste que pendant quelque temps à des doses plus faibles ( $\frac{1}{18.000}$ , etc.), la variation de la durée étant assez régulièrement dans le même sens que celle de la concentration. En attendant assez longtemps, tout porte à supposer que l'on finirait par observer un commencement d'oxydation pour des doses de  $\frac{1}{1.000}$ ,  $\frac{1}{500}$ , etc.

III. a). On peut considérer l'iode, dans les iodures minéraux, les iodures d'ammoniums et les iodhydrates, comme se trouvant à l'état d'ion. Comment se comporterait le même élément vis-à-vis du phénomène de l'autoxydation, dans les composés organiques, où il est dans un autre état?

Notre première expérience, en vue de répondre à cette question, fut faite avec l'iodure de méthyle. On observa, à une dose qui n'avait pas été mesurée, une accélération très nette et non précédée d'une phase de retardement. L'iode organique paraissait donc, du moins au premier abord,

agir autrement que l'iode à l'état d'ion. En réalité, il n'en est rien, comme nous allons le montrer.

En étudiant l'action de l'iodure de méthylène, de l'iodoforme et du tétraiodure de carbone, on constate, à la vérité, pour de faibles concentrations
(environ  $\frac{1}{1,000}$ ), simplement une accélération, mais, si l'on emploie des doses
environ dix fois plus fortes, on observe, préalablement à l'accélération, un
arrêt de l'oxydation, lequel, encore de courte durée avec l'iodure de méthylène, a été beaucoup plus long (voir plus loin) avec l'iodoforme et avec le
tétraiodure de carbone (†). On pourrait donc en induire que, dans le cas de
l'iodure de méthyle aussi, il devait y avoir d'abord une phase d'arrêt, mais
sans doute très courte et difficile à saisir. En fait, dans une expérience
exécutée à la concentration de  $\frac{1}{80}$ , on a pu percevoir, avant l'accélération,
un temps d'arrêt de plusieurs minutes.

L'iode organique ne paraît donc pas réagir autrement, au fond, que l'iode à l'état d'ion.

b). Nous avons d'ailleurs exécuté des essais sur des composés très variés. En voici la liste :

Iodures de méthyle, méthylène, éthyle, éthylène, acétylène, allyle, phényle, benzyle; iodoforme, acétylène diiodé, éthylène periodé, tétra-iodure de carbone, diiodure de benzoylphénylacétylène (deux isomères), chlorure d'iodobenzène, iodosobenzène, acétate d'iodosobenzène, iodylobenzène, iodol, iodéosine; soit, au total, 20 substances.

On a observé des effets assez variés, suivant la nature des corps et leur concentration. Voici le résumé de l'ensemble des résultats:

Ont été trouvés inactifs ou très peu actifs (sensiblement sans action catalytique, positive ou négative): l'iodure d'allyle à  $\frac{1}{114}$ , l'iodobenzène à  $\frac{1}{1.000}$ , l'éthylène periodé à  $\frac{1}{1.000}$ , les deux iodures de benzoylphénylacétylène à  $\frac{1}{1.000}$ .

Ont été trouvés plus ou moins accélérateurs de l'oxydation, sans que la phase d'arrêt ait pu être perçue (nous savons que, pour quelques-uns au moins, c'est à cause de l'insuffisance de la concentration), les iodures de méthyle à  $\frac{4}{700}$ , de méthylène à  $\frac{1}{220}$ , d'éthyle à  $\frac{1}{400}$  et les corps suivants à  $\frac{1}{1000}$ : iodoforme, tétraiodure de carbone, acétylène diiodé, chlorure d'iodobenzène, iodosobenzène, iodylobenzène, iodéosine.

<sup>(1)</sup> Le cas de l'iodure de carbone marque un plein accord avec notre théorie : ce corps est, en effet, tellement oxydable qu'il est très rapidement détruit par l'air en solution dans un solvant non autoxydable.

La phase d'arrêt (catalyse négative), suivie de la phase d'accélération (catalyse positive), a été nettement constatée dans les cas suivants : iodure de méthyle à  $\frac{1}{80}$  (quelques instants), iodure de méthylène à  $\frac{1}{100}$  (15 minutes), iodoforme à  $\frac{1}{100}$  (20 heures), tétraiodure de carbone à  $\frac{1}{100}$  (plusieurs jours), iodure d'éthylène à  $\frac{1}{1000}$  (8 heures), iodure d'acétylène à  $\frac{1}{1000}$  (18 heures), iodol à  $\frac{1}{1000}$  (90 heures), iodure de benzyle à  $\frac{1}{1000}$  (70 heures).

L'acétate d'iodosobenzène, employé à la dose de 1 1,000, a présenté, par exception, une inversion dans l'ordre des deux phases : il s'est montré

d'abord accélérateur, puis retardateur.

IV. Le cas de l'iode libre a naturellement aussi été étudié. Tout comme le plus grand nombre de ses composés, l'iode manifeste tout d'abord une action négative, suivie, après décoloration de la liqueur, d'une action nettement positive. A la dose de  $\frac{1}{1.000}$  le retard atteint quelques heures seulement, à la dose de  $\frac{1}{100}$  le retard peut aller jusqu'à quelques jours (1).

V. Il ressort, en résumé, de tous ces faits, que l'iode apparaît comme un catalyseur très important dans les phénomènes d'autoxydation. En gros, son mode d'action semble être le même, qu'il soit à l'état d'ion (iodures minéraux, iodures d'ammoniums, iodhydrates) ou à l'état organique; mais il est certain que l'iode à l'état d'ion est surtout un retardateur énergique de

l'oxydation (calalyse négative).

Comme on le voit, les faits nombreux et très divers que nous avons relatés rentrent bien dans le cadre de notre théorie. Toutefois, si l'on pouvait s'attendre à des actions aussi bien de catalyse positive que de catalyse négative, il y a quelque chose d'un peu imprévu dans ce passage régulier, pour l'iode et ses composés agissant sur l'autoxydation de l'acroléine, de la catalyse négative à la catalyse positive. Comment interpréter cette succession des phénomènes?

Puisqu'il y a inversion catalytique, il est naturel, toutes choses restant égales dans le système, d'en attribuer tout d'abord la cause à une modification du catalyseur. En fait, en observant la liqueur en activité, on la voit d'ordinaire se colorer peu à peu et plus ou moins fortement en jaune rouge, pour se décolorer finalement, après des temps très variables suivant les cas, la décoloration étant toujours complète quand la phase d'oxydation commence. Manifestement le catalyseur a changé de nature. Quelle peut être la

<sup>(1)</sup> Rappelons que, parmi les corps qui entravent l'autoxydation du phosphore, l'iode et ses composés occupent une place à part, en raison de leur grande activité (M. Centnerszwer, Zeit. phys. Chem., t. 26, 1898, p. 43, et t. 85, 1913, p. 109).

nouvelle forme, accélératrice celle-ci, qu'a prise l'iode? L'étude que nous avons entreprise de l'action chimique directe de l'iode sur l'acroléine donnera sans doute à cet égard d'utiles renseignements.

Nous tenons à souligner ici, comme observation générale, le fait que tous les phénomènes dont nous venons de parler sont fortement influencés par la lumière, même artificielle.

Il est enfin superflu d'ajouter qu'en dehors de l'acroléine nous poursuivons également l'étude de l'action catalytique de l'iode et ses composés sur l'autoxydation d'autres substances.

VI. Considérations biologiques. — En présence des résultats qui viennent d'être exposés, il y a lieu de se demander quel peut-être le rôle de l'iode dans la Nature.

Constatons d'abord qu'il est largement diffusé dans le règne minéral. Il y en a des proportions notables dans la mer, milieu iodé d'importance fondamentale, où vivent des êtres innombrables, qui souvent accumulent le métalloïde dans leurs organes. On le rencontre, d'autre part, chez tous les êtres vivants, végétaux ou animaux, et on le range même d'ordinaire parmi les éléments considérés comme étant nécessaires à la vie (A. Gautier, Baumann, Gley, etc.).

D'après nos expériences, ne peut-on pas supposer que l'iode agirait peutêtre, dans beaucoup de cas, comme agent de régularisation dans les phénomènes d'oxydation? De faibles quantités d'énergie suffiraient pour faire passer l'iode de l'état de catalyseur positif à celui de catalyseur négatif, ou inversement, suivant les besoins de l'organisme.

Dans cet ordre d'idées, on ne peut vraiment qu'être frappé par le fait que les animaux supérieurs, bien que vivant dans un milieu très pauvre en iode, concentrent cet élément dans un organe auquel on attribue précisément un rôle régulateur sur les oxydations : la glande thyroïde.

Il était donc naturel d'appliquer notre technique à cet organe. Les essais ont donné des résultats assez nets, mais l'interprétation correcte en est difficile, en raison de la composition fort complexe de la matière mise en œuvre. Nous nous proposons, avant d'en faire état, d'expérimenter d'abord sur la thyroxine de Kendall, que nous n'avons pas encore réussi à nous procurer.

On nous permettra, en terminant, de souligner le fait que notre hypothèse nous a permis de passer, sans transition, des phénols à une classe d'anti-oxygènes d'une nature essentiellement différente : l'iode et ses composés. Cette observation est de nature à donner une grande force à la théorie.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur l'hydrolyse du maltose par l'extrait de malt.

Note de M. L. Maquenne.

Les recherches que nous avons poursuivies, M. Roux et moi, sur la saccharification diastasique de l'empois d'amidon nous ont amenés à conclure que, sous l'action d'un extrait de malt excité, cette substance se transforme à peu près intégralement en maltose, nous appuyant sur ce fait que le pouvoir réducteur de la solution tend vers celui qui correspond à une maltosification totale; nous avons écarté l'hypothèse d'une hydrolyse subséquente du maltose formé parce que nous n'avons pu déceler dans nos liqueurs saccharifiées la présence du glucose et aussi parce que, de l'avis général d'alors, le malt d'orge ne renferme pas de maltase (¹).

C'est sur ce dernier point qu'il convient de faire quelques réserves; je m'en suis aperçu en terminant le travail que je viens de rappeler et je me suis toujours proposé de poursuivre l'étude de cette question, qui alors m'intéressait vivement; je n'en ai pas trouvé le loisir et aujourd'hui il est trop tard pour la reprendre. Néanmoins, comme on s'en occupe de différents côtés, il me paraît bon, les circonstances leur redonnant ainsi une certaine actualité, de publier les quelques observations que j'ai pu faire sur ce sujet à la fin de l'année 1906; si incomplètes qu'elles soient, elles me semblent assez démonstratives pour être prises en considération et servir de guide à une recherche ultérieure.

Les expériences qui suivent ont été faites avec un extrait de malt à 10 pour 100 (100g de malt en poudre pour 1 litre d'eau pendant 1 heure, à froid et sous fréquente agitation), légèrement activé par un repos de 24 heures à la température ordinaire, en présence de toluène comme antiseptique.

Dans la moitié du liquide ainsi obtenu on dissolvait un peu moins de 0,5 pour 100 de maltose pur (0<sup>g</sup>, 478 dans 100<sup>cm³</sup> pour la première expérience et 0<sup>g</sup>, 438 pour la seconde), et de chacune de ces deux liqueurs on faisait trois parts qui étaient conservées simultanément, toujours en présence de toluène, à 15°, 50° et 60°, et dont on déterminait le pouvoir réducteur après un, deux, trois, quatre et six jours. Ce pouvoir réducteur est exprimé dans les tableaux suivants par le volume de permanganate qu'il a fallu employer dans le dosage (procédé Mohr-Bertrand); de sa valeur on peut, dans chaque cas, déduire par le calcul la proportion du maltose ajouté au malt qui a été

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 142, 1906, p. 124, 1059 et 1387.

hydrolysé sous son influence, en admettant que le produit de cette hydrolyse est uniquement formé de glucose, et que le rapport des pouvoirs réducteurs de ces deux sucres est égal à 0,58. Il y a d'ailleurs bien peu de chances pour qu'il se forme ainsi de l'isolmaltose puisque, d'après A. Hill, ce corps n'est stable, en présence de maltase, que dans des liqueurs concentrées.

Dans les deux expériences dont les résultats sont exposés ci-après, on a opéré, soit avec des extraits de malt non dilués, soit, au contraire, avec des extraits étendus de 10 fois leur volume d'eau.

Expérience I.

Extrait de malt à 10 pour 100 non étendu.

	Durée de l'expérience	Origine.	, 1 jour.	2 jours.	3 jours.	4 jours.	6 jours.
150	Malt maltosé	99,0	111,5	120,5	127,7	131,7	137,7
	Malt seul	73,3	85,6	91,7	96,5	99,5	103,0
	Différences	25,7	26,5	28,8	31,2	32,2	34,7
	Maltose hydrolysé p. 100.		. 4 .	17	3o	35	48
50° (	Malt maltosé	99,0	128,0	134,0	138,2	139,7	142,0
	Malt seul	73,3	93,3	96,0	98,7	100,0	101,5
	Différences	25,7	34,7	38,0	39,5	39,7	40,5
	Maltose hydrolysé p. 100.	//	48	66	74	75	8o
60°	Malt maltosé	99,0	107,0	108,7	110,0	110,5	112,0
	Malt seul	73, 3	79,5	80,7	82, 3	82,5	83,0
	Différences	25,7	27,5	28,0	27,7	28,0	29,0
	Maltose hydrolysé p. 100.	. //	10	12	11	12	18

Expérience II.

Extrait de malt à 10 pour 100 étendu de 10 volumes d'eau.

15° <	Durée de l'expérience  Malt maltosé  Malt seul	Origine. 59,30	1 jour. 63,5 14,4	2 jours. 67,00 15,65	3 jours. 70,0 16,5	4 jours. 72,8 16,6	6 jours. 76,3
	Différences	47,15	49,1	51,35	53,5	56,2 26	59,3 36
50° (	Malt maltosé Malt seul	59,30 12,15	69,5 14,5	74,50, 15,25	78,00 15,25	80,0 15,0	82,50 15,25
	Malt seul  Différences  Maltose hydrolysé p. 100.	47,15	55,0 23	59, 25 35	62,75 46	65, o 53	6 <sub>7,2</sub> 5 5 <sub>9</sub>
60° (	Malt maltosé	59,30 12,15	61,5	62,00 13,25	62,00 13,25	62,0	62,0 13,0
	Différences	47,15	48,5	48,75 <b>5</b>	48,75 <b>5</b>	49,1	49,0

Ces deux expériences, qui sont absolument concordantes, bien qu'elles aient été faites avec des liqueurs très différemment concentrées, nous montrent d'abord que l'extrait de malt est le siège d'une transformation continue qui en élève graduellement le pouvoir réducteur, jusqu'à une certaine limite qui varie avec la température.

En présence de maltose en excès, le même effet se manifeste, plus intense, ce que prouve l'accroissement des différences observées entre les pouvoirs réducteurs du malt maltosé et ceux du malt normal. Il s'observe déjà à la température ordinaire, paraît atteindre un optimum de vitesse vers 50° et

devient à peu près nul dans les solutions étendues à 60°.

Il est donc certain que dans l'extrait de malt maltosé il se forme un nouveau corps dont l'origine est autre que le changement de composition spontané de l'extrait et par conséquent doit être rapportée au maltose additionnel. Il est bien naturel d'admettre, jusqu'à preuve du contraire, que ce nouveau corps est simplement du glucose, dont le pouvoir réducteur est presque double de celui du maltose. L'extrait de malt renfermerait donc, à côté de l'amylase, une petite quantité de maltase, ce qui après tout n'a pas lieu de nous surprendre, puisque cet enzyme existe normalement dans d'autres graines que l'orge, en particulier dans le maïs et dans le sarrazin.

Cette hypothèse a d'ailleurs été formulée déjà par différents auteurs, en dernier lieu par Lintner, dans une Communication toute récente insérée dans le Zeitschrift für angewandte Chemie. L'influence déprimante qu'exerce la chaleur sur le phénomène en question vers 60° vient à l'appui de cette manière de voir, qui rendrait compte de certains faits encore inexpliqués qui s'observent au cours de la saccharification diastasique, entre autres de

la difficulté de cristallisation du produit.

Jusqu'à quel point cette intervention de la maltase peut-elle influencer les conclusions que nous avons tirées, M. Roux et moi, de notre travail de 1906? Le produit d'hydrolyse de l'amidon par l'extrait de malt activé est-il bien exclusivement formé de maltose comme nous l'avons supposé et comme l'ont admis avec nous MM. Fernbach et Wolff à la même époque (¹), sur la foi d'une coïncidence remarquable entre le pouvoir réducteur observé et le pouvoir réducteur théorique des solutions saccharisées? Sinon, les nombres que nous avons donnés seraient trop forts. Telle est la question que je me suis posée à la suite des expériences dont je viens de faire connaître les résultats et que, ne pouvant plus m'en occuper par moi-même, je dois laisser à d'autres le soin de résoudre définitivement.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 142, 1906, p. 1216.

OPTIQUE. — Sur le perfectionnement du microscope par l'emploi des rayons X.

Note (¹) de M. G. Goux.

On sait que la diffraction crée une limite infranchissable pour le pouvoir du microscope, c'est-à-dire pour la petitesse des derniers détails perceptibles, cette limite étant en raison inverse de la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière employée.

Dès la découverte des rayons X, on remarqua que la diffraction est insensible, mais que cet avantage est annulé par l'absence de réfraction et de réflexion régulières, qui ne permettent pas de produire une image.

La question a changé de face depuis qu'on sait produire des rayons X dont le \( \lambda \) peut atteindre plusieurs dizaines ou plusieurs centaines d'angströms.

De cette grande valeur de  $\lambda$ , il résulte que les inégalités de la surface, conséquences de la structure moléculaire, sont négligeables vis-à-vis de  $\lambda$ .

Considérons, par exemple, des rayons dont le  $\lambda$  vaut 100 angströms, c'est-à-dire 10<sup>-2</sup> micron, tandis que l'intervalle moléculaire est de l'ordre de 10<sup>-4</sup> micron. Les inégalités de la surface seront de l'ordre de  $\frac{\lambda}{100}$ .

Dès lors il n'y a plus de raison pour qu'il ne se produise pas une réflexion régulière.

En effet, M. Holweck a constaté une telle réflexion, pour 100 angstroms environ (2).

Ainsi de pareils rayons ont un  $\lambda$  qui est, à la fois, assez grand pour que les lois de l'Optique subsistent, et assez petit pour que, la diffraction étant fort diminuée, le pouvoir optique soit environ 50 fois plus grand qu'avec la lumière.

Supposons que nous construisons un microscope catadioptrique formé de miroirs concaves, comme ceux qu'on a construit effectivement il y a un siècle. Si nous avons réussi à corriger suffisamment les aberrations, l'instrument avec des rayons de 100 angströms, montrera des détails 50 fois plus petits que le meilleur microscope à lumière blanche.

En principe, ce qui précède s'applique aussi bien au microscope ordinaire formé de lentilles.

Il est bien certain, en effet, que si le \( \lambda \) est assez grand pour avoir une

<sup>(1)</sup> Séance du 12 mars 1923.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 176, 1923, p. 570.

réflexion régulière, il sera assez grand pour avoir une réfraction régulière.

Il paraît donc que l'emploi des rayons X doit ouvrir au microscope une voie nouvelle, en lui procurant un accroissement de puissance considérable, qui peut aller jusqu'au centuple.

Pour la réalisation de ces avantages, on a le choix entre les lentilles et les

miroirs.

Avec les lentilles, il faudrait d'abord trouver des substances appropriées, transparentes pour les rayons X employés.

Avec les miroirs, cette difficulté n'existe pas, mais il est possible que la

correction des aberrations soit plus difficile.

L'avantage à attendre est si important, que le problème mérite d'attirer l'attention, puisque c'est la seule voie dans laquelle on puisse espérer un grand accroissement du pouvoir du microscope, résultat de la plus haute importance scientifique.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les systèmes triplement indéterminés de sphères, de cercles et de deux-points. Note de M. C. Guichard.

La théorie des coordonnées pentasphériques de Darboux fait correspondre à chaque droite, située dans un espace d'ordre cinq, une sphère de l'espace ordinaire. A deux droites, ou à toutes les droites d'un un-plan, elle fait correspondre un faisceau de sphères ou encore le cercle commun aux sphères du faisceau. A trois droites non parallèles à un un-plan, ou à toutes les droites d'un deux-plans, elle fait correspondre les sphères d'un réseau ou encore les deux points communs à ses sphères.

Je vais chercher les éléments de l'espace ordinaire qui correspondent aux systèmes triplement indéterminés de droites, de plans et de points d'un espace d'ordre cinq; ces systèmes possédant les propriétés indiquées dans mon Mémoire Sur les systèmes triplement indéterminés, etc. (Collection Scientia). On voit tout de suite qu'à un système droite correspond un système de sphères; à un système plan, un système de cercles; à un système point un système deux-points; ces deux points sont les points communs aux trois sphères qui correspondent aux trois tangentes du système point.

Systèmes sphères. — Soit D une droite qui décrit un système dans un espace d'ordre cinq. A la droite D correspond une sphère S. Soit  $M(x_4, x_2, x_3)$  le centre de la sphère; R son rayon. Le point M décrit un système point; les

trois équations de ce système admettent la solution

$$0 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - \mathbf{R}^2.$$

C'est là une propriété caractéristique de ces systèmes de sphères. Si la variable  $u_1$  varie seule, la sphère S touche son enveloppe suivant un cercle  $C_1$  qui est le premier cercle focal de S; le plan de ce cercle est perpendiculaire à la première tangente de M; de même si  $u_2$  et  $u_3$  varient seuls, la sphère S touche son enveloppe en deux points  $I_1$ ,  $I_1$  qui se trouvent sur les cercles focaux d'ordre z et 3. La droite  $I_1I_1$  est perpendiculaire au premier plan focal de M. Ces points  $I_4$ ,  $I_1$  forment le premier deux-points focal de la sphère S. On voit facilement que les cercles focaux et les deux-points focaux de la sphère S correspondent respectivement aux plans focaux et aux points focaux de D.

Les trois droites analogues à  $I_{i}I'_{i}$  se rencontrent en un point  $\mu$  qui est le point de rencontre des plans des cercles focaux.

Systèmes cercles. — Soit  $\pi$  un plan qui décrit un système dans un espace d'ordre cinq; à ce plan  $\pi$  correspond un cercle C qui décrit un système cercle. Le plan  $\gamma$  du cercle C décrit un système plan; je désigne par P, Q, R les points focaux de ce plan; de même l'axe  $\Delta$  du cercle C décrit un système droite; soit  $\Gamma_{\star}$  le premier foyer de  $\Delta$ . La sphère qui a pour centre  $\Gamma_{\star}$  et qui passe par C est la première sphère focale de C; les deux points d'intersection de QR avec le cercle C forment le premier deux-points focal de C. On voit que les sphères focales et les deux-points focaux de C correspondent aux droites focales et aux points focaux du plan  $\pi$ .

Systèmes deux-points. — Soit H un point qui décrit un système dans un espace d'ordre cinq. Il y correspond un deux-points I, I' dans l'espace ordinaire. La droite  $\Delta$  qui passe par I et I' décrit un système; il en est de même du plan  $\gamma$  mené perpendiculairement à II' en son milieu. En désignant par P, Q, R les points focaux de  $\gamma$ , la première sphère focale de II' est la sphère qui a pour centre P et qui passe par I et I'; le premier cercle focal de I, I' est le cercle qui passe par ces points et qui a pour axe QR.

Loi d'orthogonalité des éléments. — Dans un espace d'ordre cinq, la loi d'orthogonalité des éléments fait correspondre (loc. cit., p. 25) à un système droite, un système droite; à un système plan, un système point et inversement. Il en résulte que dans l'espace ordinaire, à un système de sphères correspond un système de sphères; à un système de cercles, un système de deux-points et inversement.

Je prends le système engendré par la sphère S; la sphère  $\Sigma$  qui a pour

centre le point  $\mu$  et qui est orthogonale à S est orthogonale à toutes les sphères du système infiniment voisines de S. Cette sphère  $\Sigma$  décrit le système orthogonal à S.

Un deux-points I, I' et un cercle C décrivent des systèmes orthogonaux si I et I' sont les pôles du cercle C.

Relativement à ces systèmes on a les résultats suivants :

Si deux systèmes sphères sont orthogonaux, tout cercle focal de l'un est orthogonal au deux-points focal de même rang de l'autre.

Si un système deux-points est orthogonal à un système cercle, toute sphère focale de l'un des systèmes est orthogonale à la sphère focale de même rang de l'autre.

Tout système cercle focal du premier système est orthogonal au deux-points focal de même rang du second système.

Systèmes assemblés. — Aux systèmes assemblés de points, droites et plans dans un espace d'ordre cinq, correspondent des systèmes assemblés de sphères, cercles, deux-points dans l'espace ordinaire. Je vais indiquer rapidement les propriétés de ces systèmes.

Une sphère S et un cercle C décrivent des systèmes assemblés quand C est situé sur S. Pour obtenir les sphères S assemblées à C, on prend sur l'axe  $\Delta$  du cercle un point P qui décrit un système assemblé à  $\Delta$ . La sphère qui a pour centre P et qui passe par C décrit un système assemblé à C.

Pour obtenir les cercles C qui décrivent des systèmes assemblés à la sphère S on prend un plan II associé au système point  $\mu$ . Le cercle d'intersection de II et de S décrit un système demandé.

Un des deux points J, J' et un cercle C décrivent des systèmes assemblés quand J et J' sont situés sur le cercle. Pour obtenir les points J et J' quand C est donné, on prend une droite L assemblée au système plan décrit par le plan  $\gamma$  du cercle C; les points d'intersection de L et C donnent les points J et J'.

Pour obtenir les cercles C qui décrivent des systèmes assemblés aux deux points I, l', on prend le plan  $\gamma$  perpendiculaire au milieu de II', puis une droite L assemblée au plan  $\gamma$ ; le cercle qui passe par I, l' et a pour axe L est un cercle demandé.

Pour obtenir deux points I, I' qui décrivent un système assemblé à la sphère S, on prend un plan Q assemblé au système M; I et I' sont les pôles du cercle d'intersection de Q avec la sphère Σ orthogonale à S.

Pour avoir une sphère S qui décrit un système assemblé à II' on prend sur la droite Δ qui porte I et I' un point Q qui décrit un système assemblé à  $\Delta$ . La sphère S orthogonale au système T formé par la sphère qui a pour centre Q et qui passe par le cercle C de pôles I et I' est une sphère demandée.

Remarque. — Je désignerai chaque système de sphères, cercles, deuxpoints par la même notation que le système situé dans l'espace d'ordre 5 qui sert à le former. Ainsi on aura des systèmes de sphères I, 2I, C, etc., des systèmes de cercles  $\Omega$ ,  $2\Omega$ , etc., des systèmes de deux-points  $\Omega$ ,  $2\Omega$ , etc.

CHRONOMÉTRIE. — Assemblage de quatre ressorts réglants, produisant un frottement constant et un frottement quadratique. Note (') de M. Jules Andrade.

La figure ci-après et sa brève légende explicative précisent un assemblage sinusoïdal de deux groupes formés chacun de deux ressorts symétriques travaillant dans le même sens pour les deux ressorts du groupe, mais en sens contraires d'un groupe à l'autre.

Le groupe de ressorts  $S_1S_2$ , dans l'oscillation en cours, travaille positivement; le groupe des ressorts  $S_3S_4$  travaille, au contraire, négativement durant cette même oscillation.

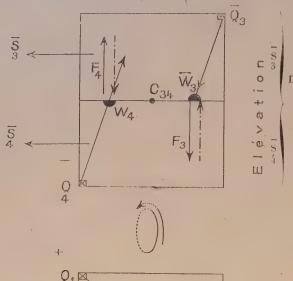
Ici, toutes les forces complémentaires transverses agissant sur les viroles forment des couples purs; les seules forces complémentaires génératrices de frottements sont longitudinales; mais une partie des forces verticales, dessinées en traits pleins, se détruisent; les forces restantes, représentées en traits pointillés, se réduisent à un couple unique, agissant dans le plan longitudinal des quatre viroles; le moment de ce couple a pour valeur

$$\frac{8EI}{R^2P^3}u^2h;$$

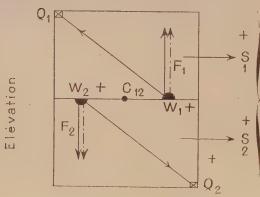
où u désigne l'écart au point mort du balancier; h la hauteur commune des ressorts hélicoïdaux; I le moment d'inertie fléchissante de la section; R le rayon; E l'élasticité et P l'étendue angulaire des quatre ressorts. Le rapport des coefficients du frottement quadratique et du frottement constant fait connaître le décalage nécessaire du centre d'action de l'échappement qui assure l'isochronisme de cet organe réglant, comme je l'ai signalé dans ma dernière Note.

<sup>(1)</sup> Séance du 5 mars 1923.

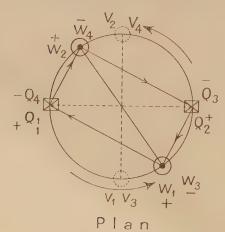
Assemblage sinusoïdal de deux doublets chacun formé de deux ressorts symétriques.



Doublet de spiraux en travail d'ouverture (négatif) durant l'oscillation en cours; d'étendue angulaire  $\left(2n+\frac{1}{2}\right)\pi$ ; symétrique sur  $C_3$   $C_4$ .



Doublet de spiraux en travail de fermeture (positif) durant l'oscillation en cours; d'étendue angulaire  $\left(2\,n\,+\frac{1}{5}\right)\pi$ ; symétrique sur  $C_{12}$ .



Les lettres Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub> désignent respectivement les pitons des spiraux S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>.

 $\label{eq:lettres} Les~lettres~V_1,~V_2,~V_3,~V_4~marquent~leurs \\ viroles~respectives~au~point~mort.$ 

Les lettres W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> marquent les viroles respectives pour l'écart u du balancier, L'assemblage de ressorts réglants ci-dessus décrit fait partie d'un ensemble d'organes réglants isochrones dont j'ai déposé la description et les intéressantes propriétés dans une récente demande de brevet.

Le nombre, encore ici considérable de ressorts associés, non plus 8, mais encore 4, indique suffisamment que ces combinaisons ne sauraient intéresser les montres proprement dites; en revanche, j'estime que la construction de pendulettes de très haute précision est, dès aujourd'hui, un problème très abordable; l'agrandissement d'échelle peut même ici fournir des avantages pour un réglage thermique de haute précision.

CHIMIE ORGANIQUE. — Déshydratation catalytique des alcools par l'acide sulfurique étendu. Note de M. J.-B. Senderens.

I. Dans des Communications précédentes (¹), après avoir exposé une méthode de préparation des carbures éthyléniques par l'action de l'acide sulfurique concentré sur les alcools, j'avais conclu de mes expériences que le rôle de cet acide ne consistait pas dans une simple absorption d'eau, mais qu'il intervenait plutôt comme catalyseur. Vis-à-vis des alcools tertiaires l'action catalytique de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> était incontestable puisqu'il suffisait d'en employer 3 à 4 pour 100 par rapport au volume de l'alcool pour le convertir en carbure éthylénique. La même proportion de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> était suffisante pour déshydrater les alcools primaires ou secondaires à point d'ébullition élevé, tandis que pour leurs homologues inférieurs on devait recourir à de plus fortes doses parce que l'ébullition de ces derniers alcools se faisait, avant cette addition, à une température trop basse pour que l'action catalytique pût s'exercer.

S'il en est ainsi, si les fortes doses d'acide sulfurique que réclame la déshydratation de certains alcools servent, non pas à absorber l'eau, mais à élever la température de l'ébullition, on conçoit qu'au lieu de l'acide concentré on puisse employer l'acide sulfurique étendu, pourvu qu'en raison de sa dilution on en prenne les quantités suffisantes pour atteindre la température exigée par la réaction catalytique.

II. Soit l'alcool propylique CH<sup>3</sup> - CH<sup>2</sup> - CH<sup>2</sup> OH (propanol,).

Si l'on chauffe un mélange, à volumes égaux, de cet alcool et d'acide

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 151, 1910, p. 392, et t. 154, 1912, p. 777; Ann. de Chimie, g. serie, t. 18, p. 123.

sulfurique à 65° B., il se produit, dès le début de l'ébullition, une réaction d'une violence extrême. Elle est encore très violente avec un mélange de 75° d'acide et de 100° de propanol. L'ébullition commence vers 140° avec un dégagement tumultueux de propylène (¹) mêlé d'une très petite quantité d'oxyde de propyle, ce qui répond à l'équation

(a) 
$$CH^3 - CH^2 - CH^2OH = CH^3 - CH = CH^2 + H^2O.$$

Les choses changent lorsque la proportion d'acide 66° B. ne s'élève plus qu'aux 40 ou 45 pour 100 du volume du propanol. Dans ce cas, l'ébullition débute vers  $125^{\circ}$  et il se fait un dégagement régulier de propylène qui devient abondant vers  $135^{\circ}$ . En même temps il distille un mélange de propanol et d'oxyde de propyle ou éther propylique, lequel peut atteindre les  $\frac{30}{100}$  du propanol employé. On a donc simultanément la réaction (a) et l'équation suivante:

(b) 
$${}_{2}CH^{3} - CH^{2} - CH^{2}OH = (CH^{3} - CH^{2} - CH^{2})^{2}O + H^{2}O.$$

C'est le procédé indiqué par Norton et Prescott pour la préparation de l'éther propylique (2).

III. Remplaçons l'acide sulfurique à 66° B. par l'hydrate SO † H² + 2 H² O qui correspond à SO 4 H² dissous dans les  $\frac{2}{3}$  de son volume d'eau.

Le mélange de 100 cm³ de propanol avec 60 cm³ de cet hydrate a son point d'ébullition qui ne tarde pas à s'élever à 125 avec un dégagement gazeux comparable à celui que fournissaient les 40 cm³ d'acide à 66 B., et un rendement en oxyde de propyle de 38 pour 100 par rapport au propanol employé.

Pour avoir, dès le début, avec l'hydrate SO<sup>4</sup> H<sup>2</sup> + 2 H<sup>2</sup> O un fort dégagement de propylène, il faut que l'ébullition monte rapidement vers 130°-135° et employer à cet effet un volume de cet hydrate double du volume du propanol. Il se fait encore de l'oxyde de propyle, mais le propylène est le produit principal.

L'hydrate SO'H<sup>2</sup> + 4H<sup>2</sup>O qui correspond à SO'H<sup>2</sup> dissous dans les \(\frac{1}{3}\) de son volume d'eau, forme avec \(\frac{1}{3}\) de son volume de propanol un mélange qui bout vers 125°. Le dégagement gazeux est moins abondant qu'avec l'hydrate précédent, mais on recueille 40 pour 100 d'oxyde de

<sup>(1)</sup> J'ai indiqué (Comptes rendus, t. 151, 1910, p. 392) comment par l'addition de sulfate d'alumine anhydre on régularise la réaction de manière à obtenir une production abondante et pratique de propylène.

<sup>(2)</sup> Norton et Prescott, Am. Journ., t. 6, p. 241.

propyle par rapport à l'alcool. Cet oxyde diminue au profit du propylène en augmentant la proportion de l'hydrate SO4H2+4H2O.

IV. Les alcools éthylique, isopropylique, butylique, isobutylique, isoamylique, se comportent comme l'alcool propylique.

Soit, par exemple, l'alcool isoamylique

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$$
 CH  $-$  CH $^2$  — CH $^2$ OH.

Un mélange à volumes égaux de cet alcool ét de l'hydrate SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>+4H<sup>2</sup>O a son point d'ébullition qui s'élève rapidement à 140°. En se maintenant à 145°-150° il distille, avec une certaine quantité d'alcool, un mélange de carbures — amylène et ses produits de condensation — distillant de 20° à 200° et au-dessus.

Si l'on réduit le volume de l'hydrate SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> + 4H<sup>2</sup>O au cinquième du volume de l'alcool isoamylique – soit 50<sup>cm³</sup> d'hydrate pour 250<sup>cm³</sup> d'alcool – en élevant rapidement la température vers 130°-135°, une partie A du mélange distille, tandis que l'autre, B, reste dans le ballon.

La partie A se composait d'une couche inférieure d'eau et d'une couche supérieure formée de parties à peu près égales d'amylène et d'alcool isoamy-lique.

La partie B, neutralisée, décantée et desséchée a laissé 112° qui à la distillation ont donné, avec une\petite quantité d'alcool isoamylique et un faible résidu, 75° d'oxyde d'isoamyle bouillant à 170°-172°, soit 30 pour 100 par rapport à l'alcool isoamylique employé.

Ainsi pour ce dernier alcool comme pour l'alcool propylique, selon que l'on prend plus ou moins d'hydrate SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> + 4H<sup>2</sup>O, on a une température d'ébullition plus ou moins élevée, et l'on obtient, comme produit dominant, soit du carbure, soit de l'oxyde.

V. Si l'on en excepte l'alcool éthylique pour lequel l'activité de l'acide sulfurique semble limitée à l'hydrate SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> + 4H<sup>2</sup>O, la dilution peut être poussée jusqu'à SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> + 6H<sup>2</sup>O (soit SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> étendu de deux fois son volume d'eau), et même dans le cas du propanol<sub>2</sub>, jusqu'à SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> + 9H<sup>2</sup>O (soit SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> dans trois fois son volume d'eau). La réaction, quoique plus paresseuse, donne avec ces hydrates employés en proportions convenables, des carbures ou des éthers-oxydes.

Il est à remarquer que ces proportions vont en diminuant à mesure que le poids moléculaire de l'alcool augmente. C'est ainsi que, pour le même volume d'alcool propylique et d'alcool isoamylique, les quantités d'hydrate

SO4H2+4H2O capables de donner l'éther-oxyde sont plus de 10 fois plus

fortes pour le premier de ces alcools que pour le second.

VI. On arrive donc par l'action des hydrates sulfuriques sur les alcools à une préparation très simple de leurs éthers-oxydes. D'après Norton et Prescott (loc. cit.) l'acide sulfurique concentré, si l'on en excepte l'oxyde de propyle, serait impropre à ce genre de préparation et l'on semblait avoir adopté leur opinion. Mais c'est là, comme je le montrerai, une opinion erronée qui paraît s'expliquer par les doses trop fortes d'acide mises en réaction, doses qui conviennent dans le cas de l'alcool éthylique mais qu'avec l'acide sulfurique concentré comme avec ses hydrates il faut diminuer à mesure que le poids moléculaire de l'alcool augmente.

GÉOLOGIE. — Le sondage petrolifère de Crouelle, près de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme). Note de M. Ph. GLANGEAUD.

Le sondage pétrolifère, entrepris dans la Limagne sous la direction de M. Termier, apporte des éléments importants à la solution de la question des gisements de pétrole dans cetterégion. Ce sondage est situé entre deux volcans oligocènes, qui comptent parmi les plus vieux du Massif Central: d'une part, le Puy de Crouelle, enseveli sous des sédiments oligocènes, puis exhumé par l'érosion, qui a conservé une si belle fraîcheur de formes qu'on l'avait cru jusqu'ici d'âge quaternaire; d'autre part, le célèbre Puy de la Poix, racine d'un volcan comme Crouelle, aujourd'hui modeste butte de quelques mètres de haut, à la base de laquelle émerge du bitume, de l'eau salée et de l'acide sulfhydrique. J'ajouterai, et le fait est d'importance, que le bitume monte jusqu'au sommet de Crouelle à 80<sup>m</sup> au-dessus de la plaine, ce qui indique une forte pression interne, en grande partie due à des gaz.

Voici les résultats de ce sondage de prospection : après avoir traversé, sur 3<sup>m</sup>, cette terre noire si fertile de la Limagne, qui à beaucoup d'égards est un véritable tchernozium, la sonde coupa une nappe d'alluvions sableuses (2<sup>m</sup>,50) avec cendres volçaniques de la Chaîne des Puys et galets surtout basaltiques, correspondant à la basse terrasse de l'Allier avec faune du Mammouth et du Renne. Les couches oligocènes suivantes furent ensuite rencontrées.

De 3<sup>m</sup>, 50 à 12<sup>m</sup>, 20, marnes verdâtres et argiles sableuses à Cypris.

De 12<sup>m</sup>, 20 à 400<sup>m</sup>, il y eut une succession d'argiles, de marnes grises, vertes, noirâtres, compactes et schisteuses, parfois bitumineuses (dont beaucoup de niveaux étaient fortement micacés), alternant avec des bancs assez épais de calcaires et de calcaires marneux; le tout entremêlé de lits multiples, feuilletés à Cypris faba et à nombreux débris végétaux indéterminables. Il faut noter, à 130<sup>m</sup>, un niveau à Nystia Duchastelli.

A 160<sup>m</sup> on observa, pour la première fois, une odeur de pétrole, un dégagement de gaz carburés et d'H<sup>2</sup>S, qui furent plus abondants à 275<sup>m</sup>, niveau où apparurent les premières gouttes d'huile.

Les sédiments ont offert, en général, jusqu'au fond du sondage, l'odeur de pétrole et d'H<sup>2</sup>S, parfois très forte et pénible. Ils sont donc dans l'ensemble imprégnés de carbures et présentent une série de petits niveaux huileux. Les couches supérieures du sondage sont régulières et n'ont qu'un pendage de quelques degrés, mais sont intéressées par de petites failles secondaires, obliques ou verticales, quelquefois imprégnées d'huile. A 800<sup>m</sup> le pendage a augmenté peu à peu et atteint 25°. De 400<sup>m</sup> à 490<sup>m</sup>, on a surtout des calcaires compacts et des calcaires marneux avec quelques niveaux huileux.

Couches à anhydrite avec intercalation de niveaux d'eau douce. — A partir de 490<sup>m</sup> un changement important se produit dans la sédimentation, car on observe, pour la première fois, en Limage, l'apparition, d'abord de cristaux isolés d'anhydrite au milieu de marnes, de calcaires marneux ou de calcaires, puis de petits lits ondulés, ou de lentilles de même substance, d'épaisseur variable : de 1<sup>cm</sup> à 15<sup>cm</sup>, atteignant rarement 25<sup>cm</sup>.

Le dépôt d'anhydrite se poursuit irrégulièrement, mais d'une façon continue jusqu'à 756<sup>m</sup>, c'est-à-dire sur une hauteur de 266<sup>m</sup>.

L'épaisseur totale de l'anhydrite est d'environ 40<sup>m</sup>. J'ai observé quelques rares lits gypseux. L'anhydrite est associée fréquemment à des noyaux calcédonieux (se résolvant en quartzine et calcédonite), et, en plusieurs points, à des îlots de soufre, jaune ou brunâtre.

L'ensemble des dépôts, jusqu'à 756<sup>m</sup>, n'est pas uniquement lagunaire ou saumâtre, car j'ai noté à *plusieurs niveaux* des *intercalations* de couches d'eau douce à Cypris, Insectes d'eau douce et Planorbes. C'étaient là d'excellentes conditions pour la formation du pétrole.

De 575<sup>m</sup> à 596<sup>m</sup> calcaires, marnes et argiles schisteuses avec ailes de Libellules et un grand nombre de Nèpes (dépôt d'eau douce).

De 596<sup>m</sup> à 597<sup>m</sup>, 50, niveau intéressant de marnes et de calcaires fortement imprégnés d'huile, d'où venait un abondant dégagement de gaz inflammables. On recueillit là environ une tonne d'une huile lourde, à odeur

forte, d'une densité de 0,965 et d'une teneur en soufre de 9,3 pour 100 (analyse due à M. Fric).

A 270°, cette huile donne 16,5 pour 100 de produits volatils qui seront étudiés ailleurs. La densité et la sulfuration sont en réalité moins élevées, car il y eut départ des produits volatils en cours de route.

De 597<sup>m</sup>, 50 à 614<sup>m</sup>, marnes et calcaires marneux à anhydrite.

De 614<sup>m</sup> à 620<sup>m</sup>, niveau d'eau douce, comprenant des marnes compactes et schisteuses, avec débris de végétaux : Nèpes, *Planorbis rotundatus*, etc.

De 620<sup>m</sup> à 745<sup>m</sup>, calcaires marneux alternant avec des marnes et des argiles schisteuses, nombreuses lentilles d'anhydrite avec noyaux calcédonieux. Beaucoup de débris de plantes, plusieurs petits niveaux huileux gîtés dans des calcaires.

Couches à poissons sans anhydrite. — De 747<sup>m</sup>, 50 à 835<sup>m</sup>, 50, couches à poissons, sédiments sans anhydrite. Beaucoup d'argiles et de marnes compactes, avec toujours débris de végétaux et abondance de Cypris et poissons assez nombreux. Plusieurs niveaux huileux dans des calcaires intercalés. A 778<sup>m</sup>, marnes avec Éosphéromidé lagunaire.

A 808<sup>m</sup>, une vidange du sondage donna 1200<sup>l</sup> d'huile et beaucoup de gaz inflammables. A 825<sup>m</sup>, marnes bitumineuses avec végétaux et Nèpes. Entre 827<sup>m</sup> et 842<sup>m</sup>, les sédiments renferment de nouveau un peu d'anhydrite qui disparaît ensuite complètement.

De 842<sup>m</sup> à 849<sup>m</sup>, 50, calcaires très fortement *imprégnés d'huile*, puis o<sup>m</sup>, 50 d'argiles schisteuses à végétaux et poissons.

On rencontra ensuite le premier niveau sableux (de 850<sup>m</sup>, 50 à 850<sup>m</sup>, 90) constitué par des sables quartzeux, un peu calcaires, complètement imprégnés d'une huile de couleur jaune brun, d'odeur agréable.

De 850<sup>m</sup>, 90 à 856<sup>m</sup>, 30, argiles, marnes et calcaires marneux micacès à poissons et végétaux, un niveau huileux avec gaz. On tuba jusqu'à 827<sup>m</sup>, 60 et l'on mit un bouchon de 16<sup>m</sup> d'argile et de sable sur le fond du trou (de 840<sup>m</sup> à 856<sup>m</sup>, 30), bouchon qui isolait les niveaux inférieurs sableux, huileux. Le sondage fut arrêté à 856<sup>m</sup>, 30.

La vidange du trou était en bonne voie lorsqu'un accident fâcheux, dû probablement à une poussée du gaz, vint écraser le tubage à partir de 787<sup>m</sup>. Malgré cet état de choses des plus défavorables, le niveau de l'eau dans le trou étant maintenu à 785<sup>m</sup>, on recueillit environ 700<sup>l</sup> d'huile en quelques jours, huile qui filtrait à travers le tubage écrasé et provenait uniquement des petits niveaux compris entre 827<sup>m</sup> et 840<sup>m</sup> (partie non tubée).

L'accident ne put se réparer et l'on ignorerait la valeur du seul niveau

huileux sableux du sondage, qui était bloqué par une colonne d'eau de 12 th, un tubage écrasé et un houchon argileux si l'on n'avait pu faire d'observations sur les carottes.

Un essai d'extraction a montré que le sable renfermait plus de 22 pour 100 d'huile sur o<sup>m</sup>, 40 de haut. En n'admettant que o<sup>m</sup>, 10 de hauteur pour les autres petits niveaux entre 840<sup>m</sup> et 856<sup>m</sup>, on peut déduire la valeur réelle du gisement pétrolifère précité correspondant à un hectare de superficie. Elle est égale à

 $10000^{m^2} \times 0.50 \times 0.22 = 1100^t$  d'huile.

Bien que le sondage de Crouelle n'ait pu être mené à bonne fin, à cause de l'accident signalé ci-dessus, aucune recherche n'a donné jusqu'ici, en Limagne, de résultats aussi importants et aussi encourageants.

Conclusions. — Si l'on tient compte des données précédentes et de celles qui étaient déjà acquises au point de vue géologique, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les dépôts traversés par le sondage que je classe provisoirement dans le Sannoisien supérieur, le Stampien inférieur et moyen, comprennent une série alternante de couches d'eau douce, d'eau saumâtre et lagunaire (couches à anhydrite) rappelant à beaucoup d'égards l'oligocène de Pechelbronn.

Les conditions de sédimentation, l'extrême abondance de certains éléments organisés (Cypris, végétaux) ont donc été favorables à la formation du pétrole, soit dans les milieux d'eau douce, dans les milieux halogènes, ou à leur limite.

2° Le niveau sableux de 856<sup>m</sup> n'est, très vraisemblablement, que l'amorce d'un faciès sableux, gréseux ou arkosique, qui se poursuit plus profondément jusqu'à environ 1100<sup>m</sup>-1200<sup>m</sup> et que l'on rencontrera seul, ou associé à des marno-calcaires avec d'autres niveaux pétrolifères plus importants. C'est cet ensemble de couches, d'âge Sannoisien supérieur, peut-être Stampien inférieur, qui a préludé au remplissage de la fosse synclinale, puis tectonique de la Limagne.

3° De nouvelles recherches seraient probablement plus efficaces dans les territoires où les niveaux sableux ou gréseux existent, non seulement dans le Sannoisien, mais en *intercalation* dans le Stampien inférieur et moyen.

4° Le sondage a rencontré quelques nappes d'eau salée peu importantes. Mais un fait nouveau que je tiens à mettre en lumière est que tous les sédiments sont actuellement salés, depuis presque la surface du sol jusqu'à la base du sondage. M. Fric a observé que la teneur en NaCl varie de 18,4 à 38,

dans les couches à anhydrite à 4<sup>g</sup>, 5<sup>g</sup>, etc., jusqu'à 24<sup>g</sup> par kilogramme de sédiment, dans les autres couches, qu'elles soient d'eau douce ou saumâtres.

L'eau salée a donc migré dans l'ensemble du synclinal.

5° Le pétrole aussi a migré partiellement avec les gaz carburés et H<sup>2</sup>S très abondants qui l'accompagnent sur presque toute la hauteur du synclinal, en imprégnant irrégulièrement les sédiments; mais cette migration qui s'est faite par des failles secondaires et par capillarité n'est pas si considérable dans l'ensemble qu'on pourrait le supposer. Le faciès des couches oligocènes du sondage de Crouelle est donc actuellement salifère et pétrolifère.

#### M. LAUBEUF fait hommage à l'Académie :

1° D'une brochure contenant le discours qu'il a prononcé comme président de la Société des Ingénieurs civils sur l'Évolution de la construction des navires de guerre et de commerce dans les trente dernières années.

2º D'un volume intitulé: Sous-marins, torpilles et mines, écrit en collaboration avec M. Stroh, ingénieur principal de la marine.

Ce livre fait partie de la collection de l'Encyclopédie de Mécanique publiée par la librairie J.-B. Baillière, sous la direction de M. Lecornu, membre de l'Institut.

Les auteurs ont réuni un grand nombre de renseignements sur les différents types de sous-marins, de torpilles et de mines. Ils se sont efforcés de mettre leur ouvrage au courant des modifications apportées dans le matériel naval par les enseignements de la guerre. Ils ne se flattent aucunement d'avoir dit tout ce qu'il y avait à dire : le champ est beaucoup trop vaste pour cela. Tel qu'il est, cet ouvrage pourra indiquer aux ingénieurs où en sont actuellement les solutions proposées aux nombreux problèmes soulevés.

## ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Associé étranger, en remplacement de S. A. S. le prince Albert de Monaco, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 55,

M. Emanuele Paternò obtient . . . . 52 suffrages

M. Winogradsky

M. Ramon Cajal » . . . . 1 suffrage

M. EMANUELE PATERNÒ, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

#### NOMINATIONS.

M. ÉMILE PICARD est désigné pour représenter l'Académie aux fêtes du *Tricentenaire de Pascal* qui seront célébrées, à Clermont-Ferrand, le 8 juillet.

M. LAUBEUF est désigné pour représenter l'Académie à la célébration du 75° anniversaire de la Société des Ingénieurs civils, les 4, 5 et 6 mai.

#### CORRESPONDANCE.

M. Jules Bordet, élu Associé étranger, adresse des remercîments à l'Académie.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance:

1° Le Principe de la Relativité. Première Partie : Relativité restreinte, par Lou Kao, directeur de l'Observatoire central de Pékin. (Présenté par M. E. Borel.)

2° L'atmolyse et ses applications, par Louis Martin. (Présenté par M. Henneguy.)

3° Charles Fremont. Le marteau. Le choc. Le marteau pneumatique. (Présenté par M. Lecornu.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur quelques points d'Analyse fonctionnelle. Note de M. Georges Bouligand, présentée par M. Goursat.

Dans ses belles et récentes Leçons d'Analyse fonctionnelle, page 19, M. Paul Lévy a signalé l'intérêt qui s'attache à chercher dans quelles conditions l'extension du champ où une fonctionnelle est définie influence son mode de continuité. Étant donnée une fonctionnelle définie dans le champ des fonctions p fois dérivables, et dans ce champ seulement, peut-il arriver qu'elle possède une continuité d'ordre q < p? Peut-il arriver qu'elle soit continue d'ordre p+1, sans possèder la continuité d'ordre p? Pour abréger, je désignerai les deux questions précédentes par (a) et (b), dans l'ordre indiqué.

J'ai montré d'abord que les éventualités signalées dans les énoncés des questions (a) et (b) peuvent se produire. Commençons par la question (b). Pour toute fonction y(x) de l'intervalle o, i, on peut définir une borne supérieure L (finie ou non) des longueurs des lignes polygonales, dont les sommets successifs ont pour coordonnées  $[x_i, y(x_i)], x_i$  étant l'un des nombres de la suite croissante

$$0, x_i, x_2, \ldots, x_{n-1}, 1.$$

La fonctionnelle  $\frac{1}{L}$ , définie sans restriction, ne possède pour les fonctions y(x), qui offrent la particularité d'avoir une dérivée continue, que la continuité d'ordre un. Ce sont ces fonctions exceptionnelles (en dépit de leur caractère usuel de priorité) qui infirment cet énoncé, séduisant au premier abord, suivant lequel l'ordre de la continuité ne saurait surpasser l'ordre de dérivabilité requis pour l'existence de la fonctionnelle. Pour les fonctions qui annulent  $\frac{1}{L}$ , on déduit de la semi-continuité que la fonctionnelle  $\frac{1}{L}$  est continue d'ordre zéro.

Pour la première question (a), il suffit de considérer des intégrales de la forme

$$U = \int_0^1 x^p y^{(p)} dx,$$

susceptibles d'être transformées par une intégration par parties. On fera l'hypothèse que l'égalité précédente possède le pouvoir exclusif de définir U.

Dès lors, U n'est définie que dans le champ des fonctions p fois dérivables. (Il suffit d'ailleurs d'énoncer cette condition si l'on prend l'intégrale au sens de M. Denjoy.) Mais alors U est continue d'ordre zéro.

Un autre exemple du même ordre est fourni par la notion de flux: un champ vectoriel étant donné, le flux de ce champ à travers une portion de surface n'est défini, d'une manière classique, que si la surface possède en chaque point un plan tangent. Or, si l'on regarde la surface comme variable, la formule de Green assigne au flux la continuité d'ordre zéro (pourvu que la divergence du champ existe et soit continue).

Toutesois, les exemples donnés à l'occasion de la question (a) n'infirment pas, d'une manière réelle, l'énoncé suivant :

Le champ d'extension est soumis à un ordre de dérivabilité qui ne surpasse pas l'ordre de continuité.

En effet, tous ces exemples sont fondés sur des délimitations arbitraires du champ d'extension de la fonctionnelle correspondante. La fonctionnelle qui intervient dans chacun d'eux peut être prolongée au delà du champ initial où elle était primitivement définie.

Je démontre alors le théorème suivant :

Si la fonctionnelle

$$\mathbb{U}\left[\left[\begin{smallmatrix}1\\x\\0\end{smallmatrix}\right]\right]$$

est définie dans le champ des polynomes, et y possède la continuité uniforme liée au voisinage uniforme d'ordre p, on peut l'étendre (en sauvegardant cette même continuité) à toutes les fonctions y(x) [ $o \le x \le 1$ ], possédant une dérivée partout continue d'ordre p.

Le principe de la démonstration est exactement celui qui permet, en Analyse ordinaire, d'étendre à la totalité du domaine réel, la définition d'une fonction, donnée initialement pour les valeurs rationnelles de la variable.

Il convient de remarquer en outre que ce sont MM. Lebesgue et Denjoy qui les premiers ont abordé le problème de l'extension d'une fonctionnelle, dans le cas particulier de l'intégrale. M. Lebesgue a opéré cette extension en définissant le champ des fonctions qui sont sommables, et M. Denjoy l'a complétée en construisant la notion de fonction totalisable, qui coıncide avec la notion de fonction dérivée la plus générale.

NOMOGRAPHIE. — Sur la théorie générale de la représentation des équations au moyen d'éléments mobiles. Note de M. W. Margoulis, présentée par M. M. d'Ocagne.

Les principaux types connus d'abaques comprennent un plan mobile, dont les tracés se réduisent presque exclusivement à des droites non cotées, de sorte que les équations représentées ne constituent qu'une faible partie de toutes celles que l'emploi de systèmes cotés ou non cotés quelconques permettrait de résoudre.

Je me propose d'examiner, d'une façon générale, les formes des équations susceptibles d'être traduites par des abaques et je montrerai que toutes ces équations peuvent être ramenées à une forme unique, dont on pourra déduire directement la structure géométrique et le tracé de l'abaque. En effet, pour qu'une équation

$$\Phi(z_1,\ldots,z_n)=0$$

soit représentable par un abaque, il faut qu'elle puisse être mise sous la forme

(2) 
$$F(M, N, z_n) = 0$$

ou qu'elle résulte de l'élimination de paramètres et de variables communes entre des équations de la forme (2).

M et N sont des fonctions des variables  $z_1, \ldots, z_{n-1}$  et des paramètres; elles dépendent du système des coordonnées adopté, du nombre des plans et du nombre de degrés de liberté entre ces plans. J'ai adopté des coordonnées cartésiennes rectangulaires, mais il est évident que toute équation pourra être représentée sous la même forme en utilisant un système quelconque de coordonnées; seulement les fonctions M, N et la façon de dissocier dépendront du système des coordonnées.

Dans cette Note je n'examinerai que le cas de deux plans, en commençant par les abaques a contacts ponctuels.

1. Équations représentables sans dissociation. — Les expressions des fonctions M et N de l'équation  $F(M, N, z_9) = 0$ , dans le cas plus général de trois degrés de liberté, seront :

(3) 
$$\begin{cases} M = f_{12} - (f_{34} + f_{56}) \sin(f_7 + f_8) + (g_{34} + g_{56}) \cos(f_7 + f_8), \\ N = g_{12} + (f_{34} + f_{56}) \cos(f_7 + f_8) + (g_{34} + g_{56}) \sin(f_7 + f_8). \end{cases}$$

D'après la théorie morphologique de M. d'Ocagne, la structure géométrique et le mode d'emploi de cet abaque s'énoncent comme suit :

$$(A) \vdash P'_{34} \boxminus P_{12}, \quad P'_{\infty}(D_7) \vdash D_8, \quad P'_{86} \vdash L_9.$$

On obtiendra toutes les autres expressions de M et N, correspondant à un nombre inférieur de degrés de liberté, en annulant dans les relations (3) les termes représentant les degrés de liberté supprimés.

2. Équations représentables par dissociation au moyen de paramètres. — On obtient des abaques à 1, 2 ou 3 degrés de liberté entre les plans, en éliminant 1, 2 ou 3 paramètres entre 2, 3 ou 4 équations, dans lesquelles les fonctions M et N comprennent des termes correspondant à 1, 2 ou 3 degrés de liberté.

Ainsi l'abaque à 3 degrés de liberté résultera de la dissociation de la proposée en quatre équations de la forme (2) par l'introduction de 3 paramètres, en posant dans les relations (3)

$$f_{12} = f(\zeta, \zeta'), \quad f_{34} = 0, \quad f_7 + f_8 = \zeta'', \quad g_{12} = g(\zeta, \zeta'), \quad g_{34} = 0.$$

3. Équations représentables par dissociation au moyen de paramètres et de variables communes. — La forme de M et N sera celle étudiée ci-dessus; seulement certains paramètres seront remplacés par des variables communes et le nombre d'équations dissociées est réduit du nombre des variables communes (voir mon abaque, Convoi remorqué par une locomotive, dans le numéro du 26 juin 1922 des Comptes rendus).

Abaques a contacts tangentiels. — En ce qui concerne la structure géométrique de ces abaques, on obtiendra tous les types possibles en substituant dans les abaques à contacts ponctuels à chaque contact, constitué par une ligne et un point, un contact entre deux lignes; ce qui revient à remplacer chaque réseau en contact avec un faisceau, par un autre faisceau.

Quant aux équations représentables par ces abaques, il est facile de voir que l'abaque à contacts tangentiels  $P'_{34} = P_{12}$ ,  $P'_{\infty}(D_5) = D_6$ ,  $L'_7 = L_8$ , correspondant à l'abaque (A), représente une équation

(4) 
$$G(z_1, ..., z_8) = 0$$

résultant de l'élimination des paramètres  $x, y, \zeta$  et  $\zeta'$  entre les équations

(5) 
$$F[f_{12} - (f_{34} + f_{\zeta\zeta'})\sin f_{56} + (g_{34} + g_{\zeta\zeta'}) \times \cos f_{56}, g_{12} + (f_{34} + f_{\zeta\zeta'})\cos f_{56} + (g_{34} + g_{\zeta\zeta'})\sin f_{56}, z_8] = 0,$$

(6) 
$$x = -(f_{34} + f_{\zeta\zeta'})\sin f_{56} + (g_{34} + g_{\zeta\zeta'})\cos f_{56},$$

(7) 
$$y = (f_{34} + f_{\zeta\zeta'})\cos f_{56} + (g_{34} + g_{\zeta\zeta'})\sin f_{56},$$

(8) 
$$\Phi(\zeta, \zeta', z_7) = 0,$$

(9) 
$$\frac{\mathbf{F}_x'}{\mathbf{F}_y'} = \frac{\mathbf{\Phi}_x'}{\mathbf{\Phi}_y'},$$

où  $\mathbf{F}_x'$ ,  $\mathbf{\Phi}_x'$  et  $\mathbf{F}_y'$ ,  $\mathbf{\Phi}_y'$  sont les dérivées par rapport à x et y des équations (5) et (8)

$$F(x, y, z_8) = 0 et \Phi(x, y, z_7) = 0,$$
C. R., 1923, 1° Semestre. (T. 176, N° 12.)

cette dernière s'obtenant par l'élimination de  $\zeta$  et  $\zeta'$  entre les équations (6), (7) et (8).

Il y a lieu de remarquer que l'abaque à contacts tangentiels de l'équation (4) constitue un cas particulier de l'abaque à contacts ponctuels des équations (5) et (8), correspondant à la solution des questions de maxima ou de minima de  $z_7$  ou  $z_8$ .

C'est justement en vue de la recherche de certains maxima ou minima dans des problèmes relatifs à l'Aviation, que j'ai été amené à établir plusieurs abaques à contacts tangentiels. Ainsi mon Abaque général pour l'établissement d'un projet d'avion ou d'hélicoptère (voir ma Note à l'Académie, citée ci-dessus) constitue dans certains cas un abaque mixte à deux contacts tangentiels et un contact ponctuel.

METHODE GENERALE DE CONSTRUCTION. — L'abaque de l'équation générale, représentable sans dissociation, comprend un fond sur lequel, dans un système d'axes OXY, après élimination de  $z_1$  et  $z_2$  entre les équations  $x=f_{12}, y=g_{12},$  on trace le réseau  $(z_1, z_2)$  ainsi que le faisceau  $(z_9)$  et le faisceau de droites  $(z_7)$ , dont les coefficients angulaires sont égaux à  $f_7$ . Le transparent porte dans un système d'axes  $O_1XY$  les réseaux  $(z_3, z_4)$  et  $(z_5, z_6)$ , tracés au moyen des relations  $x=-f_{34}, y=-g_{34}$  et  $x=f_{56}, y=g_{56}$ , ainsi que le faisceau de droites  $(z_8)$ , dont les coefficients angulaires sont égaux à  $f_8$ .

Pour les équations représentables par dissociation, on procédera de même pour chaque équation dissociée, en utilisant sur le fond et sur le transparent un système unique d'axes.

#### MÉCANIQUE. — Sur le problème des n corps en relativité. Note de M. J. Haag, présentée par M. Émile Borel.

Je voudrais simplement signaler une erreur (¹) à laquelle on se laisse entraîner assez naturellement, quand on n'est pas très familiarisé avec la Mécanique relativiste. Se guidant sur une analogie trompeuse de la Mécanique classique, on écrit séparément les équations de chaque corps dans le

<sup>(1)</sup> Je l'ai commise moi-même dans le troisième paragraphe de ma Note du 15 janvier 1923. Mais cela tient à ce qu'en réalité mon approximation ne dépassait pas l'approximation newtonienne, ainsi que l'a montré M. Chazy (Comptes rendus, t. 176, 1923, p. 285), à peu près au moment où je m'en apercevais moi-même. Dans une Note du 22 janvier, M. Levinson la commet également, bien qu'il paraisse avoir eu l'intention de traiter le problème rigoureusement. Il écrit, en effet, les équations de la géodésique décrite par chaque corps, au moyen du ds² des n — 1 autres. J'observe également, à propos de cette même Note, que la correspondance entre les n géodésiques n'est pas entièrement déterminée; il resterait à fixer l'origine des arcs sur chacune de ces lignes. Il me semble, d'ailleurs, que le problème ne peut être posé, ainsi que je l'ai fait ressortir dans le premier paragraphe de ma Note précitée, qu'en choisissant au préalable un système de coordonnées déterminé. La gravitation elle-même est fonction de ce système.

champ gravifique créé par les n-1 autres. Autrement dit, chaque corps joue successivement le rôle de corps d'épreuve (¹). Or ceci n'est légitime qu'à condition de s'en tenir à l'approximation newtonienne. Si l'on se reporte, en effet, à la solution approchée donnée par M. de Sitter (²), on constate d'abord, bien entendu, que le  $ds^2$  contient des termes provenant de tous les corps du système, même si l'on s'en tient à l'approximation newtonienne. Quand on écrit ensuite les équations différentielles du mouvement d'un des n corps, la plupart des termes contenant la masse de ce corps disparaissent. Il en est ainsi, en particulier, de tous les termes newtoniens. Mais il subsiste néanmoins des termes du second ordre, que l'on ne saurait pas plus négliger que les termes du même ordre provenant des autres corps.

TOPOGRAPHIE. — Sur un procédé, considéré comme nouveau, de représentation stéréoscopique des surfaces topographiques. Note de M. Henry Hubert.

Dans une Communication récente (3), M. G. Poivilliers signale comme nouveau un procédé pour la représentation stéréoscopique des surfaces topographiques.

On trouvera ce procédé déjà décrit par moi dans une Note (4) présentée à l'Académie en 1917. J'ai eu l'occasion de faire par la suite une Communication sur le même sujet, à la Société géologique de France (5) et dans le Bulletin du Comité d'Études historiques et scientifiques de l'Afrique occidentale française (6). Ce dernier travail comporte une nouvelle description du procédé et une carte stéréoscopique donnant à la fois le relief et la nature lithologique des formations des environs de Gaoua (Haute-Volta).

Afin d'établir qu'il s'agit bien du même procédé que celui indiqué par M. G. Poivilliers, je crois utile de rapprocher ici les deux phrases les plus caractéristiques des deux textes.

En 1920, j'écrivais : « En résumé, pour obtenir un dessin comme celui représenté ci-contre, il a suffi :

A. De calquer la projection orthogonale originale en déplaçant systématiquement

<sup>(1)</sup> Cf. Brillouin, Comptes rendus, t. 175, 1922, p. 1009.

<sup>(2)</sup> Monthly Notices, décembre 1916, p. 155.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, t. 176, 1923, p. 237-238.

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, t. 165, 1917, p. 1059-1060.

<sup>(5)</sup> Compte rendu sommaire des séances de la Soc. Géol. de Fr., 1920, p. 14.

<sup>(6) 1920,</sup> p. 327 et suiv.

vers la gauche le calque parallèlement à lui-même de 1 de millimètre pour chaque courbe;

B. De faire un cliché réduisant à la grandeur de la plaque stéréoscopique la projection originale (image pour l'œil droit) et le calque A (image pour l'œil gauche). »

En 1923, M. G. Poivilliers écrit : « La projection A est la carte proprement dite...; la projection B est obtenue, en partant de A, par un décalage successif des courbes de niveau proportionnellement à leur différence d'altitude par rapport à un plan de comparaison arbitrairement choisi; ce décalage était effectué dans une direction fixe choisie comme direction de base. »

Ainsi le principe et les applications du procédé décrit ne sont pas nouveaux; ils datent de 1917, époque à laquelle j'ai commencé à établir ainsi des cartes géologiques et hydrologiques, et à figurer des séries de profils destinés à être vus l'un derrière l'autre. J'ai d'ailleurs employé un dispositif beaucoup plus simple que celui décrit par M. G. Poivilliers, puisque le calque à courbes décalées était obtenu avec un petit compas-balustre à ressort d'un modèle courant.

ÉLECTRICITÉ. — Les fours à induction à haute fréquence. Note (') de M. R. Dufour, présentée par M. J.-L. Breton.

Le principe des fours à induction faisant l'objet de la présente Note consiste en l'utilisation de la chaleur dégagée par les courants induits au sein d'une masse métallique à fondre, ou dans un creuset conducteur (graphite, ou charbon de cornue) qui fonctionne alors comme le secondaire en court circuit d'un transformateur haute fréquence.

La réalisation du four à induction à haute fréquence a suscité un certain nombre de recherches expérimentales, et de travaux théoriques (²) dans le but de déterminer les meilleures conditions à remplir pour obtenir, soit un rendement maximum en énergie, soit une très haute température, les deux choses semblant, jusqu'à nouvel ordre, en opposition.

En France, une étude systématique de la question a été commencée en 1920 par M. Ribaud.

Enfin nous avons entrepris nous-même, au début de 1921, une série de recherches sur le même sujet.

L'avantage principal du four à induction à haute fréquence est que la

<sup>(1)</sup> Séance du 12 mars 1923.

<sup>(2)</sup> Travaux du Dr Northrup de l'Université de Princeton.

chaleur est produite à l'intérieur même de la masse à chausser, en l'absence de tout circuit serromagnétique. En conséquence, il est possible de calorifuger le creuset et son contenu aussi soigneusement qu'on le veut, et par là de réaliser une température, qui n'est plus limitée que par la fusion des matériaux résractaires, et non par celle des circuits magnétiques ou des connexions électriques.

De plus, avec un semblable mode de chauffage, la très haute température est obtenue sans brutalité, et d'une façon beaucoup plus utilisable que dans le four électrique de Moissan par exemple. Il est en particulier possible et facile de chauffer dans le vide, ou dans telle atmosphère gazeuse que l'on désire.

Enfin, l'élévation de température se produit si rapidement qu'avec une puissance consommée inférieure à 2 kilowatts, on peut porter jusqu'aux environs de 2000° et en un quart d'heure un creuset de graphite de 70° ...

Le rendement en énergie d'un four peut varier de 20 à 50 pour 100 environ; le rendement de 20 pour 100 correspondant à la production des très hautes températures (plus de 2000°), le rendement déjà plus industriel de 50 pour 100 correspondant à des productions de températures modérées (moins de 1500°) appliquées au chauffage et à la fusion de masses relativement importantes.

Un certain nombre d'utilisations du four à induction peuvent être envisagées.

Énumérons-les rapidement :

1º Fusion de l'or, de l'argent, du platine et en général de tous les métaux précieux, à l'abri de toute impureté;

2º Traitement thermique des métaux pour la trempe et le recuit de pièces de différentes formes;

3º Fusion du verre, du quartz, des émaux;

4º Réalisation facile dans les laboratoires des très hautes températures, et possibilité d'entreprendre, dans des conditions commodes, l'étude de différentes questions de chimie ou de physique qui se trouvaient jusqu'à présent hors du domaine de l'expérimentation normale.

Citons comme seul exemple des services que peut rendre le chauffage par induction en haute fréquence, le cas d'une fusion de platine au cours de laquelle 1100g du métal précieux ont été fondus dans un creuset de graphite, en un temps de 1 heure 30 minutes et avec une puissance consommée inférieure à 2 kilowatts.

L'étude théorique de la décharge d'un condensateur, à travers un circuit

comportant self et résistance, et accouplé à un secondaire doué de self et résistance mais sans capacité, a conduit au résultat suivant: Il existe deux valeurs de la résistance du circuit secondaire qui, toutes choses égales, conduisent à un régime critique de la décharge. Entre ces deux valeurs de la résistance du secondaire la décharge est oscillante, de part et d'autre elle est apériodique.

PHYSIQUE. — Sur une nouvelle amélioration de l'équation d'état des gaz. Note de M. A. Ledre, présentée par M. Daniel Berthelot.

I. Dans l'équation de la pression interne, en coordonnées réduites,

le deuxième membre exprime la pression interne calculée d'après mcs expériences aux pressions de l'ordre de l'atmosphère,  $\chi$  étant l'inverse de la température réduite et F une fonction de  $\phi$  qui se réduit à  $\frac{K}{\nabla^2}$  pour  $\phi$  suffisamment grand (!).

L'intégration de cette équation a donné, en admettant la constance du covolume :

(2) 
$$\mathfrak{Q} = \frac{.8\mathfrak{E}}{3\mathfrak{P} - 1} - \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{P}^2}(4\mathfrak{A} - 1).$$

Mais cette formule n'est valable aux grands volumes que pour l'oxygène, dont la constante réduite  $\mathcal{R} = \frac{R}{M} \frac{T_c D_c}{\rho_c}$  est sensiblement égale à  $\frac{8}{3}$ . Pour la rendre applicable aux grands volumes en général, il faut (comme pour toutes celles qui comportent la constante  $\frac{8}{3}$ ) remplacer  $D_c$  par

(3) 
$$D'_{o} = \frac{8}{3} \frac{M}{R} \frac{p_{c}}{T_{c}} = \frac{8}{3} \frac{p_{c}}{r T_{c}}.$$

On obtient ainsi, en coordonnées ordinaires,

(4) 
$$p = rT \left[ \frac{1}{v - a} - \frac{9}{8} \frac{a}{v^2} (4\chi - 1) \right],$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 172, 1921, p. 1167, et Volumes moléculaires. Applications, p. 61 (G. Doin, éditeur, Paris, 1923).

le covolume ayant pour valeur

$$\hat{a} = \frac{r}{8} \frac{\mathrm{T}_c}{p_c}$$
.

Le coefficient de dilatation en pression est donné par

(5) 
$$\beta = \frac{1}{p_0} \frac{\partial \rho}{\partial \Gamma} = \frac{r}{p_0 v_0} \left\{ \frac{1}{1 - \frac{a}{v_0}} + \frac{9}{8} \frac{a}{v_0} [4\chi(\chi \log 4 - 1) + 1] \right\}.$$

On trouve, pour SO<sup>2</sup> à 0° sous 76cm,

$$\beta_0 = 3887.10^{-6}$$

conforme à un calcul antérieur.

Un autre contrôle réside dans le calcul de la température réduite e, à laquelle un gaz suit la loi de Mariotte aux faibles pressions. On trouve aisément que

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial v} = 0 \quad \text{pour} \quad 4\lambda = 1 + \frac{8}{9} \left(\frac{v}{v - a}\right)^2,$$

ce qui donne, pour les grands volumes,

$$G_1 = 2; 18.$$

Cela correspond pour l'azote à  $t_1 = 6^{\circ}$ , nombre un peu faible (†).

II. Bien que les formules particulièrement simples (2) et (4) remplissent bien le rôle pour lequel elles ont été établies, la réduite (2) a, comme celles de Van der Waals et autres, deux défauts :

1° Elle s'oppose à ce que la densité du fluide dépasse  $3D_c$ , alors qu'on a observé des densités  $> 4D_c$  et même  $4.6D_c$ .

2º Elle suppose le covolume constant, alors que les idées modernes portent à admettre qu'il augmente avec v.

A. Ges deux défauts disparaissent, au prix d'une légère complication, si l'on prend comme intégrale de l'équation (1)

(6) 
$$\mathcal{Q} = \frac{\mathcal{R}' \mathcal{E} \mathcal{V}}{(\mathcal{V} - \mathcal{A})^2} - \frac{\mathcal{R} \mathcal{E}}{\mathcal{V}^2} (4 \mathcal{X} - 1),$$

En écrivant que cette équation est satisfaite pour

<sup>(1)</sup> P. Chappuis (Travaux et Mémoires du Bureau international, t. 13, 1903) admet que Az suit la loi de Mariotte vers 70° sous 1° de mercure (p. 64), bien que  $\alpha = \beta$  vers 25° ou 30° (p. 62 et 63). La formule de Van der Waals donne 156° et celle de Clausius -38°.

ainsi que les équations

$$\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \mathfrak{P}} = 0$$
 et  $\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial \mathfrak{P}^2} = 0$ ,

on trouve

$$A = 0,216, \quad A' = 2,785 \quad \text{et} \quad \mathcal{R} = 1,149.$$

Passant aux coordonnées ordinaires avec  $D_c' = \frac{\Re' p_c}{r T_c}$ , on a

(7) 
$$p = r T \left\{ \frac{\rho}{(\rho - a)^2} - 1,946 \frac{a}{\rho^2} (4\chi - 1) \right\}$$

qui conduit à  $\beta_0$  de SO<sup>2</sup> = 3890. 10<sup>-6</sup> (excellent), mais à  $\epsilon_1 = 1,96$  qui est trop bas  $(t_1 = -22^{\circ} \text{ pour Az})$ .

B. Mais si l'on remplace aussi dans l'équation (6)  $\phi^2$  par  $(\phi + \mathcal{A})^2$ , on trouve, en opérant comme plus haut,

(8) 
$$\mathscr{E} = 3,086 \frac{\varepsilon \psi}{\left(\psi - \frac{1}{7}\right)^2} - \frac{1,393 \varepsilon (4 \times -1)}{\left(\psi + \frac{1}{7}\right)^2}$$

et, en coordonnées ordinaires, avec  $a = 0.0469 \frac{R}{M} \frac{T_e}{p_c}$ 

(9) 
$$p = r T \left\{ \frac{v}{(v-a)^2} - 3, 16 \frac{a}{(v+a)^2} (4x - 1) \right\}.$$

Le coefficient  $\beta_0$  de SO<sup>2</sup> est toujours très bon (3886.10<sup>-6</sup>) et l'on trouve

$$G_1 = 2,82,$$

ce qui correspond pour l'azote à  $t_1 = 88^{\circ}$ .

Bien que ce nombre semble un peu élevé, je recommande la formule (9) parce que sa constante ( $\mathcal{R}'=3,086$ ), plus élevée que les précédentes, la rend applicable dans un domaine de pressions plus étendu. D'ailleurs, elle permettrait à la densité du liquide d'atteindre  $7D_c$ , tandis que la précédente la limite à  $4,63D_c$ , la pression devenant infinie.

La valeur maxima du covolume (faibles pressions) est donnée par

$$2a = 7,80 \frac{T_c}{M p_c}$$

avec  $p_c$  en mégabaryes. On trouve pour  $CO^2$  0,73 au lieu de  $\frac{1}{3}v_e = 0,72$  et pour  $SO^2$  0,662 au lieu de 0,641.

III. On pourrait croire avantageux de remplacer  $v^2$  de l'équation (6) par  $(v+nA)^2$ , n étant choisi de manière que x s'approche de la valeur

moyenne  $\left(\frac{11}{3}\right)$  offerte par la série normale. Ce résultat serait atteint pour n=8 (R=3,665). Mais on trouve qu'alors  $E_4=8,4$ , c'est-à-dire que l'azote ne suivrait la loi de Mariotte que vers 800° sous la pression atmosphérique!

Il ne faut donc pas compter sur ce moyen pour obtenir une équation d'état donnant des dérivées correctes dans tout le domaine depuis les basses pressions jusqu'au point critique. Il faut chercher la solution dans une autre voie que ne me permettent pas d'aborder les données numériques existantes.

SPECTROSCOPIE. — Spectres d'étincelle d'ordre supérieur. Note de MM. Leon et Eugène Bloch, présentée par M. Brillouin.

La distinction, purement empirique à l'origine, entre les raies longues et les raies courtes (Lockyer) a eu une importance considérable parce qu'elle a conduit à la séparation entre les raies d'arc et les raies d'étincelle, et à la séparation plus précise encore entre les raies de l'atome neutre et celles de l'atome chargé positivement.

L'atome chargé peut porter une charge simple, provenant de l'arrachement d'un seul électron; il peut aussi porter une charge double, triple, etc., s'il a perdu un nombre d'électrons égal à deux, trois, etc. On est donc amené à penser que le spectre d'étincelle du premier ordre (correspondant à la charge simple) n'est pas le seul que possède l'atome : il doit exister des spectres d'étincelle d'ordre supérieur. On peut même s'attendre à trouver plusieurs spectres de chaque ordre, si l'atome peut perdre de différentes manières un nombre donné d'électrons.

Les spectres d'étincelle d'ordre supérieur n'ont pas été isolés optiquement. Nous avons essayé d'atteindre ce résultat en employant un mode d'analyse semblable à celui de Lockyer, c'est-à-dire en produisant les raics d'étincelle du premier ordre sous forme de raies longues, les raies d'ordre supérieur sous forme de raies courtes.

La présente Note est relative aux spectres d'étincelle du mercure, que nous avons étudiés dans la région comprise entre 5000 et 2200 U. A. On produit un spectre très riche en raies d'étincelle par l'emploi de la décharge oscillante dans un tube sans électrodes, suivant la méthode de J.-J. Thomson. Nous utilisons à cet effet un tube de silice fondue (diamètre 3<sup>cm</sup>, longueur 20<sup>cm</sup>) fermé par des fenêtres de même substance et scellé sous le vide après introduction d'une goutte de mercure. Un enroulement de dix tours de fil sur une des extrémités est suffisant pour produire par induction

un anneau lumineux intense chaque fois que l'enroulement reçoit la décharge, fortement condensée, d'un transformateur. Un éclateur réglable est mis dans le circuit, ce qui permet de faire varier le potentiel de décharge entre des limites étendues. Le tube est placé dans un four élec-

trique dont la température est connue.

Si l'on projette sur la fente d'un spectroscope l'image de l'anneau lumineux produit sous faible voltage, on observe que le spectre se compose de raies longues occupant tout le champ et de raies courtes n'occupant que les parties supérieure et inférieure du champ. L'aspect de ces dernières varie, toutes choses égales d'ailleurs, avec le potentiel de décharge : quand celui ci augmente, les raies courtes tendent à s'allonger; en même temps les raies longues diminuent d'intensité, surtout aux extrémités, et se localisent dans la région centrale. Un examen détaillé permet de reconnaître que les raies longues sont toujours des raies d'arc, les raies courtes sont des raies d'étincelle. Les observations qui précèdent montrent donc que les raies d'étincelle se forment dans les régions de champ intense et se développent aux dépens des raies d'arc.

Il est commode de substituer le spectrographe au spectroscope en vue d'obtenir, sur la même plaque, une série de clichés correspondant à des excitations de plus en plus fortes. On note alors l'apparition progressive de raies très nombreuses, dont une partie a pu être identifiée avec les raies mesurées par Stiles, dont une autre partie est nouvelle. Ces raies évoluent, à voltage croissant, d'une façon caractéristique. Les unes commencent à se montrer aux voltages modérés, vers les bords du champ, puis se complètent de façon à occuper tout le champ, finalement diminuent en se localisant dans la région centrale. Les autres n'apparaissent qu'aux voltages très élevés, et sont encore en voie d'accroissement quand les premières sont déjà sur le déclin. Il y a autant de raisons d'attribuer ces deux sortes de raies à des centres distincts qu'il y en a pour distinguer entre le spectre d'arc et le spectre d'étincelle. Nous proposons de regarder les raies de la première catégorie comme constituant le spectre d'étincelle du premier ordre E<sub>1</sub>, les autres comme appartenant à un spectre d'étincelle d'ordre supérieur E2. Cette classification pourra comporter des subdivisions, du fait que les différentes raies de chaque catégorie présentent parfois de légères différences dans leur évolution.

Parmi les raies du premier ordre E, nous citerons comme apparaissant d'abord les raies

3983 96 (¹) .	3396,31	2947,08	2806,84	2252,9
3607,60	.3264,66	2935,92	2492,01	
3532,63	3208,20	2916,27	2262,2	
3451,69	2954,5*(2)	2847,67 (1)	2260,4	

Un certain nombre de raies qui se montrent plus tard se rangent encore, d'après leur évolution, sous le type E<sub>4</sub>.

Appartiennent au contraire au spectre E<sub>2</sub> un très grand nombre de raies, dont nous n'indiquons qu'une partie choisie parmi les plus intenses :

4797,01	3874,98	3396,31	2599,51
4487,48	3845,15	3358,57	2572*
4282,78	3684,91	3176*	2296,4
4261,87	3680,01	3ir,5*	
4178,02	363o,64 Way	2983*	
4006,27	3473,01	2859*	

Beaucoup de raies très courtes ne commencent à être visibles sur nos clichés qu'aux voltages très élevés et appartiennent sans doute à des spectres d'étincelle d'ordre supérieur à 2.

En résumé, nous avons indiqué une méthode d'analyse des spectres d'étincelle et nous avons appliqué cette méthode au cas du mercure.

DYNAMIQUE CHIMIQUE. — Interprétation cinétique de la règle de Van't Hoff. Note de M. C.-E. Guve, présentée par M. Daniel Berthelot.

On a coutume de considérer l'action dissociante résultant de chocs moléculaires comme une fonction de l'énergie relative de choc. Cette condition ne paraît cependant pas suffisante, bien que l'on s'en contente parfois dans les théories cinétiques. L'intensité des forces développées pendant le choc et la durée pendant laquelle elles agissent doivent intervenir également; de même qu'en électrolyse, l'énergie disponible dans la source ne suffit pas à conditionner le phénomène, il faut encore que la force électromotrice de cette source ait une valeur supérieure à la tension de polarisation de la cuve.

<sup>(1)</sup> Cette raie se trouve parfois dans le spectre de l'arc au mercure.

<sup>(2)</sup> Les raies marquées du signe \* sont nouvelles. Leur longueur d'onde est donnée provisoirement avec une erreur possible de 1 U.A.

J'ai montré précédemment (¹) qu'en supposant une action dissociante fonction de l'impulsion des forces développées pendant le choc et en combinant cette hypothèse avec la loi de répartition des vitesses de Maxwell, seule compatible avec l'équilibre thermique, le nombre des chocs pariétaux dissociants par unité de surface, dans l'unité de temps, était donné par la relation suivante :

(1) 
$$\nu_0 = \left[\frac{n_1}{2\sqrt{h\,m\,\pi}}\right] e^{-hmv_0^2} = [M]e^{-hmv_0^2};$$

 $n_1$ , nombre de molécules par unité de volume; h, constante dont la valeur est  $\frac{N}{2RT}$ ; N, nombre d'Avogadro; R, constante des gaz parfaits; T, température absolue; m, masse de la molécule;  $\varphi_0$ , composante normale de la vitesse de choc (pariétal) à partir de laquelle se produit la dissociation.

D'autre part le nombre des chocs entre molécules qui sont suivis de dissociation est, dans notre hypothèse, donné par l'expression (2)

$$\nu_0' = \left[ n_1^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{h m}} \right] e^{-2hmv_0^2} = \left[ M' \right] e^{-2hmv_0^2},$$

dans laquelle o est le diamètre moléculaire.

Les formules (1) et (2) supposent que les chocs sont idéalement élastiques. Les facteurs entre crochets représentent respectivement le nombre total des chocs [pariétaux, formule (1) et entre molécules, formule (2)]; les exponentielles expriment les fractions de ces nombres de chocs qui sont suivis de dissociation.

La discussion numérique de ces formules nous a montré que l'action dissociante due aux chocs pariétaux est incomparablement plus grande que celle due aux chocs entre molécules, tant que les chocs pariétaux sont idéalement élastiques. Au contraire, si les molécules qui frappent la paroi cèdent tout ou partie notable de leur énergie cinétique, ce sont les actions dissociantes qui se produisent dans la masse du gaz qui l'emportent sur celles de surface.

Ces considérations paraissent de nature à éclairer dans quelque mesure le mécanisme des actions catalytiques de surface. Mais le but de cette Note est de montrer que notre hypothèse rend compte quantitativement de la règle approximative de Van't Hoff suivant laquelle, au voisinage de la

<sup>(1)</sup> Arch. des Sc. phys. et nat., 1922. Supplément, p. 132 et 153.

<sup>(2)</sup> Voir P. Langevin et J. Rev, Sur les chocs exceptionnels des molécules gazeuses (Le Radium, t. 10, 1913, p. 142).

température ordinaire, une élévation de température de 10° suffit à doubler la vitesse d'une réaction.

Si nous passons de la température o° à la température T, la pression restant constante, les formules (1) et (2) deviennent :

(3) 
$$v_{\mathrm{T}} = \sqrt{\frac{273}{\mathrm{T}}} [\mathrm{M}] e^{-\frac{273}{\mathrm{T}} h_0 m v_0^2}$$
 (choc parietal élastique),

(4) 
$$\nu_{\rm T}' = \frac{273\sqrt{273}}{{\rm T}\sqrt{\Gamma}} \left[{\rm M}'\right] e^{-\frac{273}{\Gamma}2h_0 m \nu_0^2} \qquad \text{(choc élastique entre molécules)},$$

(5) 
$$\nu_{\rm T} = \sqrt{\frac{273}{{
m T}}} [M] e^{-\frac{273}{{
m T}} l_b h_0 m v_0^2}$$
 (choc pariétal mou).

Vérification numérique. — Dans le cas de l'hydrogène à o° et à la pression normale, on a

$$n_1 = 2,71 \cdot 10^{19},$$
  $N = 6,06 \cdot 10^{23},$   $h_0 = 13,346 \cdot 10^{12},$   $m_{H_2} = 3,3 \cdot 10^{-24},$   $R = 8,316 \cdot 10^{7},$   $[M] = 1,152 \cdot 10^{24},$   $\sigma_{H_2} = 2,4 \cdot 10^{-8},$   $T_0 = 273,$   $[M'] = 16,0 \cdot 10^{28}.$   $T = 283,$ 

En désignant par  $v_0$  la composante normale de la vitesse à partir de laquelle un choc pariétal élastique est dissociant, on a, pour diverses valeurs de  $v_0$ , le Tableau suivant :

## Choc pariétal élastique.

$\varphi_0 \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}$	· V <sub>0</sub> .	$\Theta_0$ .	$\frac{v_{\mathtt{T}}}{v_{0}}$ .
I .10 <sup>6</sup>		107 années	4,65
o,8 »	$6,62.10^{11}$	474* jours	2*,66
0,7 »	4,89.1014	15*,4 heures	2*,11
0,6 »	$7,50.10^{17}$	3* minutes	1*,72
0,5° »	1,91.1019	1*,42 sec	1*,45
0,4 »	1,00.1021	; o,o3 sec .	1,26
		• • • • • • • • • • •	

#### Choc pariétal mou.

0,5	.10.6	8,62.104	10 <sup>7</sup> années	4,65
0,4	»	$6,62.10^{11}$	474* jours	2*,66
0,35	»	4,89.1014	r5*,4 heures	2*,11

#### Choc élastique entre molécules.

am '	· .		. V <sub>T</sub>
v <sub>0</sub> cm/sec.	v/ <sub>0</sub> .	Θ'0.	$\frac{v_0'}{v_0'}$
I 106	8,92.10-10	0,5.1021 années	21,28
0,8 »		0,8.10 <sup>7</sup> »	6,94
0,7 »	2,88.1010	1,5	4,35
0,6 »	$2,71.10^{15}$ .	1*,4 heures	2*,90
	4,36.1017	31* sec	2*,06
0.4 >	$1.21.10^{23}$	0,00011 sec	1,56

 $\Theta_0$  et  $\Theta_0$  sont les durées approximatives théoriquement nécessaires pour dissocier  $\mathbf{1}^{\text{cm}^3}$  de gaz, soit 2,71.10<sup>19</sup> molécules;  $\frac{\nu_{\Gamma}}{\nu_0}$  et  $\frac{\nu'_{\Gamma}}{\nu'_0}$  désignent les rapports des vitesses de dissociation (facteur de Van't Hoff) pour une variation de 0° à 10°.

On voit par le Tableau précédent que, seules, les réactions marquées d'un astérisque ont une durée expérimentale et que, pour ces réactions, le facteur de Van't Hoff a une valeur assez voisine de la valeur 2 que donne en général l'expérience, avec de nombreuses exceptions d'ailleurs.

La vérification faite sur l'hydrogène peut être étendue à n'importe quel gaz, car pour obtenir des vitesses de dissociation comprises entre les mêmes limites expérimentales, il suffit de choisir  $v_0$  inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire; l'exponentielle, dont dépend principalement la vitesse de dissociation, conserve alors la même valeur.

CHIMIE PHYSIQUE. — Action de la gélatine sur les piles de concentration. Note de M. René Audubert, présentée par M. Paul Janet.

L'action des colloïdes organiques tels que la gélatine, la gomme arabique, le caoutchouc, etc. sur les phénomènes de surtension ainsi que leur influence sur la structure des dépôts électrolytiques m'a conduit à chercher quel pouvait être le rôle joué par la gélatine dans les phénomènes électrochimiques dont une électrode est le siège. Dans ce but, j'ai étudié l'influence exercée par une addition de cette substance sur les piles de concentration : Ag I — NO³ Ag'; Ag Cl — NO³ Ag ; Ag² S — NO³ Ag. La force électromotrice de ces éléments est, comme on le sait, très notable en raison de la concentration extrêmement faible des ions Ag² dans le compartiment contenant les sels insolubles; elle est, en effet, représentée avec exactitude par la formule  $\mathcal{E} = \frac{RT}{96600}$  L  $\frac{C}{c}$  dans laquelle C représente la concentration des ions Ag dans la solution d'azotate, et c celle de ces mêmes ions à l'autre extrémité de la chaîne.

On observe qu'en ajoutant de la gélatine dans la solution de NO<sup>3</sup> Ag la force électromotrice est diminuée, tandis qu'une addition dans le voisinage de l'autre électrode produit au contraire une augmentation.

Le sens suivant lequel cette influence s'exerce montre que, dans les deux cas, la gélatine doit agir en diminuant la concentration des ions Ag (');

<sup>(1)</sup> Probablement dans la couche de passage contiguë à l'électrode.

on voit bien, en effet, dans la formule de Nernst, que  $\mathcal{E}$  diminue quand C diminue, mais augmente au contraire quand c diminue.

Si l'on admet que les ions, qui ont ainsi perdu vis-à-vis de l'électrode leur activité électrochimique ont été fixés par la gélatine, il est possible de déterminer le taux de cette fixation.

Il suffit en effet de mesurer la force électromotrice  $\mathcal{E}$  du couple avant l'addition, et celle  $\mathcal{E}'$  qu'il présente lorsqu'on a ajouté cette substance dans l'un des compartiments, par exemple dans la solution de nitrate d'argent.

On a

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{96600} L \frac{C}{c}; \qquad \mathcal{E}' = \frac{RT}{96600} L \frac{C'}{c}.$$

Par suite

$$\mathbf{C} - \mathbf{C}' = c \left[ e^{\frac{96600}{\mathbf{R}\mathbf{T}}} - e^{\frac{96600}{\mathbf{R}\mathbf{T}}} \right].$$

Il était intéressant de déterminer comment variait avec la concentration des ions  $Ag^+$  de la solution de  $NO^3$  Ag la quantité fixée par la gélatine L'étude en a été faite pour les différentes chaînes énumérées plus haut en faisant varier systématiquement la concentration de l'azotate d'argent entre  $\frac{N}{10}$  et  $\frac{N}{10000}$  pour une quantité déterminée de gélatine, qui, suivant les expériences, était comprise entre 1 et 0,04 pour 100. Toutes ces déterminations ont montré que la quantité d'ions fixés était une fonction continue de la concentration C' des ions en équilibre avec le colloïde. En construisant les courbes en coordonnées logarithmiques, on obtient un faisceau de droites parallèles que l'on peut représenter par la relation

$$\log(C - C') = p \log C' + K,$$

ce qui peut encore s'écrire

$$C - C' = A C'^p$$

relation dans laquelle le coefficient p est indépendant de la concentration de la gélatine et de la nature de la chaîne étudiée; pour toutes les courbes obtenues sa valeur s'écarte peu de  $\frac{1}{2}$ . Ce résultat montre que la formule donnée par Freundlich pour représenter une isotherme d'adsorption peut être appliquée à l'équilibre entre des ions argent et la gélatine. La valeur  $\frac{1}{2}$  trouvée pour le coefficient p est conforme aux résultats que j'ai obtenus récemment (4) en étudiant l'adsorption de différents ions : La++++, Al++++,

<sup>(1)</sup> R. Audubert, Annales de Physique, septembre 1922.

Ba<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> par des grains de mastic et de gomme-gutte, pour lesquels j'ai trouvé une relation de la forme  $M = A C^p$ , le coefficient p étant pour tous ces ions voisin de  $\frac{1}{2}$ .

Il semble que l'ion Ag+ se comporte de la même manière vis-à-vis de la gélatine, vraisemblablement en formant avec cette substance un complexe d'adsorption.

Il est intéressant de remarquer que fort antérieurement M. Jean Perrin avait suggéré que c'était sans doute par un mécanisme d'adsorption que les colloïdes hy drophiles exerçaient une action protectrice à l'égard des solutions colloïdales instables.

En ce qui concerne l'action de la gélatine sur le potentiel de décharge des ions et sur la surtension, phénomènes qui ont été mis en évidence par C. Marie (¹), on est conduit à penser qu'elle modifie la différence de potentiel de la couche de passage de l'électrode en raréfiant l'atmosphère ionique de cette dernière. Tout récemment, du reste, on a montré (²) que la surtension de l'ion H<sup>+</sup> passait par un maximum avec la concentration de la gélatine ajoutée, ce qui conduit aussi à l'idée d'une combinaison d'adsorption.

En outre, l'influence exercée par cette substance sur la structure des dépôts électrochimiques serait corrélative d'une élévation de la polarisation cathodique, dont on sait qu'elle est un facteur favorable à la formation de dépôts à grains fins.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur une synthèse nouvelle du cumène et du para cymène.

Note de M. L. Berr, présentée par M. A. Haller.

En faisant réagir les magnésiens du bromobenzène et du p-bromotoluène sur le sulfate neutre d'isopropyle, nous avons observé la formation de cumène dans le premier cas et de p-cymène dans le second.

Le sulfate neutre d'isopropyle se comporte donc dans ces deux cas d'une manière analogue à celle des sulfates neutres de méthyle (3) et d'éthyle (4)

<sup>(1)</sup> C. Marie, Comptes rendus, t. 147, 1908, p. 1400.

<sup>(2)</sup> N. Isgareschew et Sophie Berkmann, Z. f. E., Bd 28, 1922.

<sup>(3)</sup> A. Werner et F. Zilkens, *Berichte*, t. 36, 1903, p. 2116; J. Houben, *Ibid.*, p. 3083.

<sup>(4)</sup> H. GILMAN et R.-E. KOYLE, Am. chem. Soc., t. 44, 1922, p. 2621.

et les synthèses ci-dessus peuvent se formuler :

Le mode opératoire suivi dans nos essais a été celui de Houben (¹): addition d'une molécule du magnésien à la solution éthérée d'une molécule de sulfate neutre d'isopropyle.

Le traitement du produit de la double décomposition s'effectue à la façon ordinaire. La fraction renfermant le carbure est rectifiée sur le sodium pour la priver de toute trace de brome.

1° Cumène. — La fraction bouillant à 151°-152° sous la pression de 720<sup>mm</sup> (corrigé) a été transformée pour l'identification avec le cumène en sulfocuménate de baryum, cristallisé avec H<sup>2</sup>O en feuillets nacrés, brillant comme des écailles de poisson, et donnant à l'analyse :

Ba = 
$$25,04$$
 pour  $100$  (théorie  $24,77$ ).

Le rendement est de 10 pour 100.

2º Para-cymène. — La fraction bouillant à 173º-175º sous 720<sup>mm</sup> (corrigé) possède l'odeur caractéristique du p-cymène. Nous l'avons transformée pour l'identifier en sulfocyménate de baryum, cristallisé avec 3 H<sup>2</sup>O en lamelles nacrées, qui, après dessiccation à l'air libre, donnent à l'analyse:

$$Ba = 22,56$$
;  $H^2O = 8,69$  (théorie:  $Ba = 22,20$ ;  $H^2O = 8,75$  pour 100).

Le rendement atteint 10 pour 100, double de celui obtenu par O. Widman (2) dans son importante synthèse du p cymène à partir du p bromoisopropylbenzène, de l'iodure de méthyle et du sodium.

Nos deux synthèses confirment la constitution isopropylique du groupe  $C^3H^7$ , démontrée par O. Jacobsen pour le cumène et par O. Widman pour le p-cymène.

Nous n'avons pas obtenu de résultat dans des essais de synthèse du cumène, du p-bromocumène et du p cymène par double décomposition au sein du toluène bouillant entre, d'une part, le bromure d'isopropylmagnésium et d'autre part le bromobenzène, p-dibromobenzène et p-bromotoluène, d'après la méthode indiquée par Houben (3).

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

<sup>(2)</sup> Berichte, t. 24, 1891, p. 450.

<sup>(3)</sup> Loc. cit.

Nous poursuivons ces recherches dans le groupe du cymène.

Remarques sur la préparation des matières premières employées dans ce travail. — Nous ferons connaître prochainement une méthode de préparation relativement aisée du sulfate neutre d'isopropyle.

Le p-bromotoluène pur a été obtenu par nous de deux façons différentes,

non encore signalées à notre connaissance :

1º A partir du p-dibromobenzène suivant le processus ci-dessous :

La double décomposition est vive, mais le rendement en p-bromotoluène pur n'atteint que 12 pour 100, ce qui réduit cette intéressante synthèse à un simple mode de formation.

2º A partir de la p-toluidine, par la méthode de Sandmeyer.

En préparant le bromure cuivreux suivant les indications de Sandmeyer (3) ou celles de Nœlting (4), on obtient le même rendement de 30 pour 100 en p-bromotoluène. Gattermann signale que, par son procédé à la poudre de cuivre, il a obtenu « avec un bon rendement les bromotoluènes à partir des toluidines correspondantes », mais sans préciser ce rendement (5). Nous l'avons trouvé un peu inférieur à celui de Sandmeyer, égal à 27 pour 100 en moyenne, mais nous avons donné, malgré cela, la préférence au procédé de Gattermann, car il fournit de suite un produit pur, bien blanc, alors qu'il faut des traitements à la soude caustique, suivis de distillation répétés, pour priver de sa teinte jaune le p-bromotoluène préparé par la méthode de Sandmeyer.

<sup>(1)</sup> Bodroux, Comptes rendus, t. 136, 1903, p. 1138.

<sup>(2)</sup> Werner et Zilkens, Housen, loc. cit.

<sup>(3)</sup> Berichte, t. 17, 1884, p. 2652.

<sup>(4)</sup> Berichte, t. 34, 1901, p. 2253.

<sup>(5)</sup> Berichte, t. 23, 1890, p. 1222.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les acides-alcools contenus dans une huile de pépins de raisin. Note de M. Émile André, présentée par M. Charles Moureu.

Comme nous l'avons dit précédemment (1), le problème que nous nous étions posé, en abordant l'étude des huiles de pépins de raisin, était d'établir quel est l'acide-alcool auquel est dû l'indice d'acétyle relativement élevé qui caractérise certaines d'entre elles. Rappelons brièvement que les sels de lithium des acides qui possèdent une fonction alcool sont beaucoup plus solubles dans l'eau et dans l'alcool de faible titre que ceux des acides gras ordinaires saturés ou non. Il en résulte qu'on peut les accumuler dans les eaux mères des solutions où l'on fait cristalliser, sous forme de savons lithiques, les acides gras d'une huile qui en contient. Nous avons soumis à ce traitement les acides totaux d'une huile de pépins de raisin dont l'indice d'acétyle était de 49,3. Nous avons retiré des eaux mères un mélange d'acides assez visqueux et fort colorés car toutes les impuretés que contenait l'huile, matières colorantes et résineuses en particulier, s'étaient accumulées dans le même liquide. Nous avons désigné ce mélange, dans une précédente Note, sous le nom d'acides visqueux. Il restait à en séparer les acides-alcools qui s'y trouvaient mélangés avec d'autres acides gras.

Disons de suite que la distillation fractionnée des éthers méthyliques ne nous a donné aucun résultat. Plus de 60 pour 100 du mélange s'est transformé, sous l'influence de la chaleur, en un résidu goudronneux indistillable.

Après de nombreux tâtonnements, nous avons fait choix d'une méthode qui nous a permis d'atteindre presque complètement notre but. Elle repose sur les faits suivants:

r° Lorsqu'on verse dans un grand volume d'éther de pétrole un mélange d'acides gras contenant une proportion relativement élevée d'acides-alcools une partie et une partie seulement de ces derniers se sépare sous forme insoluble; le reste entre en dissolution grâce à la présence des autres acides.

2º Les savons de lithium des acides gras à fonction alcool, qui sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool de faible titre, augmentent notablement la solubilité des savons lithiques des autres acides gras auxquels ils se trouvent associés. Il en résulte qu'un mélange qui donnait des savons lithiques entièrement solubles peut, à nouveau, laisser précipiter des savons insolubles lorsqu'il a été privé d'une partie des acides-alcools qu'il contenait.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 172, 1921, p. 1296 et 1413.

Voici, brièvement résumée, la technique que nous avons suivie :

Après un refroidissement prolongé, le mélange des acides à étudier a laissé déposer des cristaux blancs assez peu abondants; ils ont été décantés et essorés sur plaque poreuse; nous avons pu facilement les identifier comme étant de l'acide palmitique qui avait échappé aux traitements antérieurs.

La partie restée liquide a été versée dans un grand volume d'éther de pétrole léger. Une proportion de 10 pour 100 est restée insoluble sous forme d'un enduit visqueux très coloré adhérent aux parois du flacon. Quatre opérations successives pratiquées sur 100° d'acides visqueux ont fourni des acides alcools dont nous donnons plus loin

l'indice d'iode et l'indice de saponification.

Les acides qui avaient passé en dissolution dans l'éther de pétrole ont été récupérés; on les a fait passer à l'état de sels de lithium au sein de l'eau alcoolisée à 15°. Une certaine quantité de savons lithiques a précipité par refroidissement, tandis qu'il restait de nouvelles eaux mères enrichies en acides-alcools. Elles ont été traitées comme les premières : les acides en ont été extraits et versés dans un grand volume d'éther de pétrole. Nous avons obtenu, cette fois, une quantité plus importante d'acides insolubles.

Il ne restait plus qu'à recommencer la même série alternée de cristallisations fractionnées des savons lithiques et de dissolutions partielles des acides gras des eaux mères pour arriver, pensions-nous, à séparer entièrement ce qui est acides-alcools de ce qui ne l'est point. En fait, nous avons bien obtenu, dans une troisième série d'opérations, une nouvelle quantité, assez faible, d'acides-alcools, mais le quatrième traitement ne nous a plus donné de résultat, le résidu réfractaire représentait environ 15 à 16 pour 100 du mélange initial.

On trouvera ci-dessous les indices de saponification et les indices d'iode des diverses fractions d'acides-alcools que nous avons obtenues; nous donnons en même temps les propriétés correspondantes de l'acide ricinoléique et de ses homologues inférieurs.

·			ranges u	acides-aid	oois retires au	
		· 1er trai	tement.	_ ~.		
	1.	2.	3.	4.	2° traitement.	3° traitement.
Indice de saponification	221,8	234,3	2 <b>2</b> 3,0	213,0	215,0	222,0
Poids moléculaire moyen	, •		251,1	, 0	260,4	252,2
Indice d'iode (Hanus)	60,5	57,7	46,9	51,7	78,0	69,2

	Actae ricinoleique et nomologues interieurs.						
	C <sup>18</sup> H <sup>34</sup> O <sup>3</sup> . (Acide ricinoléique.)	. C <sup>16</sup> H <sup>30</sup> O <sup>3</sup> (encore inconnu).	C14 H26 O3 (encore inconnu).				
Indice de saponification (¹) Poids moléculaire	187,9	207,4	231				
Indice d'iode (1)		94,1	104,9				

<sup>(1)</sup> Valeurs théoriques.

De l'examen de ce Tableau il ressort : que l'indice d'acétyle de l'huile de pépins de raisin ne doit pas être attribué à la présence d'acide ricinoléique, mais à celle d'autres acides-alcools de condensation moins élevée. L'hypothèse la plus simple qui s'accorde avec les données ci-dessus, c'est qu'il existe, dans l'huile que nous avons étudiée, au moins deux acides-alcools. Leur condensation doit être comprise entre C<sup>16</sup> et C<sup>15</sup>; l'un d'eux est saturé, l'autre possède une liaison éthylénique. Il reste à isoler chacun de ces deux acides de leur mélange.

GÉOLOGIE. — Sur quelques particularités du Bajocien des environs de Montmédy (Meuse). Note de M. Henry Joly, présentée par M. Pierre Termier.

Au cours d'une excursion faite il y a quelques mois aux environs de Montmédy, j'ai eu l'occasion d'observer les tranchées du chemin de fer provisoire construit par les Allemands pendant la guerre pour éviter le tunnel de Montmédy que les Français avaient fait sauter. Je m'apprêtais à publier le résultat de mes observations lorsque je reçus le tiré à part d'une Note publiée récemment par M. l'abbé Delépine (¹) dans laquelle l'auteur rapporte ses observations sur les mêmes tranchées. A ce travail dont la justesse et la précision font honneur à leur auteur, j'ajouterai cependant quelques-unes de mes observations qui me semblent mériter quelque attention; car elles permettent d'apporter plus de netteté encore aux conclusions de l'abbé Delépine sur les faciès du Bajocien de cette région.

J'ai pu détacher la partie superficielle d'un bloc de calcaire sableux jaunâtre provenant de la tranchée. La surface de cette plaque montre d'abord très nettement des ondulations dues, à n'en pas douter, au phénomène physique appelé ripple-marks; puis, des nodules ferrugineux ocreux où le fer à l'état d'hématite est concentré dans les feuillets externes et dont le centre beaucoup moins ferrugineux est fortement creusé.

On remarque encore des bandes étroites de 3 à 4<sup>mm</sup>, formant saillie, plus ou moins contournées et d'une façon très irrégulière, se recoupant très souvent.

<sup>(1)</sup> Delépine, Contribution à la connaissance des terrains jurassiques de la feuille de Mézières (Bull. Carte géol. Fr., nº 145, 1922).

J'ai reconnu, dans ces bandes en relief, le type des moulages de pistes laissées par des animaux sur le sable au moment de la sédimentation. Plusieurs de ces pistes présentent très nettement le sillon central considéré comme caractéristique des pistes.

Sur la plaque calcaire est reconnaissable aussi un fragment végétal

indéterminable spécifiquement.

Ensin j'ai observé trois corps, et peut-être quatre, également en relief et présentant la forme de corps organisés. L'un d'entre eux surtout est très net, autant que peut l'être un moulage, car il s'agit certainement du moulage d'une empreinte laissée sur le sable, probablement par le corps d'un animal mort et décomposé sur place. La preuve que l'on a affaire à un moulage est donné par ce fait que les pistes sont en relief.

A première vue, j'avais pensé reconnaître, dans ce fossile problématique, une larve d'insecte, mais cette assimilation doit être repoussée à cause de la forme de la tête qui est très différente de celle des larves des insectes. La figure ci-dessous, dessinée sur photographie, qui représente ce fossile



problématique permet de distinguer plusieurs parties dans ce corps allongé, de 8<sup>cm</sup> de long sur 1<sup>cm</sup> de large, et dont la partie postérieure effilée en pointe est prolongée elle-même par une sorte de filament.

Une tête, de forme générale ovale mais anguleuse, mesurant \(\frac{4}{5}\) de la longueur totale, est suivie d'une partie de même longueur, légèrement rétrécie et présentant des sortes d'arcs infléchis vers l'avant, et qui font penser à des pattes. La partie postérieure du corps est un peu plus renflée, on n'y remarque pas de saillie et il n'y a à signaler que le prolongement effilé.

Il m'a semblé utile de signaler ce fossile problématique qui, par sa forme nettement accusée, ne semble pas devoir être rapporté à un Ludus. Il est possible en effet que l'on retrouve dans les sédiments de cet âge, ou d'autres âges, de nouveaux exemplaires mieux conservés qui permettront une description ou une détermination meilleures.

Quoi qu'il en soit, la question de ce corps étant mise à part, les observations que j'ai faites sur cette plaque calcaire du Bajocien permettent de tirer des conclusions très intéressantes par leur précision sur les conditions géologiques de la région de Montmédy à l'époque bajocienne.

D'abord, les ripple-marks indiquent que la profondeur de la mer ne

dépassait pas 200<sup>m</sup>; le débris végétal indique la proximité du rivage; enfin, le moulage des pistes implique une émersion momentanée de la plage, ne serait-ce qu'entre deux marées, émersion nécessaire pour consolider la vase sur laquelle étaient imprimées les pistes, sans quoi les sables du sédiment immédiatement postérieur auraient détruit les traces des pistes avant d'être en mesure de les mouler. Pour la même raison, il convient d'admettre que les pistes ont dû être tracées sur la plage émergée.

Ainsi la mer bajocienne oscillait dans la région de Montmédy qui se

trouvait tout à fait sur le littoral.

Il me reste à signaler encore une particularité restée jusqu'à présent inaperçue et que me fit soupçonner l'aspect blanchâtre ou blanc jaunâtre de la gangue des conglomérats à fossiles signalés par l'abbé Delépine. L'analyse confirma mon opinion et démontra que la gangue des conglomérats et des fossiles contient une notable proportion de phosphate de chaux.

Ces diverses observations sont donc une belle confirmation des vues que j'ai exposées dans ma Thèse de doctorat en 1908 et que M. l'abbé Delépine vient de corroborer en les précisant. C'est à ces circonstances particulières paléogéographiques qu'il faut attribuer les différences si grandes qui existent entre le Bajocien des régions de Nancy, Briey et Longwy, et le même étage sur la bordure de l'Ardenne. Nous avons ainsi une preuve de plus qué la mer bajocienne était beaucoup moins étendue que celle du Lias; elle était en pleine période de régression, mais de régression lente, compliquée d'oscillations.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — Mesures magnétiques en Bretagne. Note de M. Ch. Maurain, présentée par M. Daniel Berthelot.

Ces mesures font partie de celles qui ont été décidées par la sixième section du Comité français de l'Union géodésique et géophysique internationale en vue de l'établissement d'un nouveau réseau magnétique de la France. Elles ont été effectuées en août et septembre 1922 dans quarante et une stations dont dix-neuf aussi voisines que possible d'anciennes stations de Moureaux. Les noms des stations nouvelles sont en italiques dans le Tableau des résultats. Les appareils utilisés, un théodolite magnétique Chasselon n° 79 et une boussole d'inclinaison Chasselon n° 4, ont été comparés aux appareils fondamentaux de l'Observatoire magnétique du Val-Joyeux.

Le Tableau suivant donne les éléments magnétiques (déclinaison, inclinaison et composante horizontale) rapportés au 1er janvier 1922.

	TABLEA	u.		
Département.	D.	I.	H.	Situation magnétique.
Batz (Ile), Finistère	15.10,2	65 <sup>°</sup> . 23 <sup>′</sup> , o	0,19472	presque calme
Bourbriac, Côtes-du-Nord	14.43,1	64.56,8	19603	calme
Brasparts, Finistère	14.55,2	64.54,0	19618	presque calme
Bréhat (Ile), Côtes-du-Nord	14.43,6	65.12,1	19389	presque calme
Brest, Finistère	15.11,1	65. 0,1	19608	presque calme
Callac, Côtes-du-Nord	14.52,7	64.54,1	- 19645	peu agitée
Carhaix, Finistère	14 50,3	64.49,3	19674	agitée
Chateauneuf-du-Faou, Finistère.	14.58,6	64.48,7	19711	peu agitée
Corlay, Côtes-du-Nord	14:31,3	64.48,2	19668	agitée
Dinan, Côtes-du-Nord	14. 4,6	64.46,8	19672	calme
Erquy, Côtes-du-Nord	14.21,4	64.53,6	19591	peu agitée
Guingamp, Côtes-du-Nord	14.33,0	64.52,7	19616	presque calme
Huelgoat-Locmaria, Finistère	14.52,6	64.57,4	19624	presque calme
Lamballe, Côtes-du-Nord	14.17,4	64.48,4	19676	calme
Lannilis, Finistère	15.18,6	65. 6,9	19560	calme
Lannion, Côtes-du-Nord	14.35,5	64.53,8	19540	peu agitée
La Roche-Derrien, Còtes-du Nord.	14.51,1	64.56,6	19349	calme
Le Conquet, Finistère.	15.30,3	65. 1,5	- 19594	presque calme
Lesneven, Finistère	15.11,7	65. 6,8	19505	presqué calme
Loudéac, Côtes-du-Nord	))	64.36,7	19884	calme
Matignon, Côtes-du-Nord	14.18,0	64.51,3	19614	agitée
	-/ -0 -	61.1- 8		D, H, peu agitée
Morlaix, Côtes-du-Nord	14.28,1	64:47,5	19665	I, très agitée
Mur-de-Bretagne, Côtes du-Nord.	14. 4,4	64.58,7	19544	calme
Ouessant-Creach (lle), Finistère	15.35,7	65. o,o	19503	presque calme
Ouessant-Kereller, Finistère	15.31,9	65. 3,0	.))	presque calme
Ouessant-Stiff, Finistère	15.35,9	65. 7,4	19557	presque calme
Ouessant-Ville, Finistère	15.37,2	65. 0,2	19541	presque calme
Paimpol, Côtes-du-Nord	14.41,5	65. 5,6	. 19542	presque calme
Pléneuf, Côtes-du-Nord	14. 5,4	64.11,0	19348	peu agitée
Plestin-les-Grèves, Côtes-du-Nord.	))	65. 7,8	19525	calme
Plæuc, Côtes-du-Nord	))	64.49,1	19749	presque calme
Plouaret, Côtes-du-Nord	14.50,8	65. 2,7	19518	calme
Plouha, Côtes-du-Nord	14.23,7	64.45,4	19764	presque calme
Plouigneau, Finistère	14.55,1	65. 3,2	19459	agitée
Pontivy, Morbihan	13.52,1	64.40,2	19892	calme.
Roscoff, Finistère	15. 4,7	65.13,9	19482	presque calme
Rostrenen, Côtes-du-Nord	14.41,9	64.43,7	19697	peu agitée
Saint-Brieuc, Côtes-du-Nord	14.29,6	64.39,5	19817.	presque calme
Pointe Saint-Mathieu, Finistère	)	64.56,2	19585	peu agitée
Saint-Pol-de-Léon, Finistère	<b>&gt;&gt;</b>	65. 9,8		peu agitée
Tréguier, Côtes-du-Nord	14.46,9	65.26,8	19347	calme

Pour celles de ces stations qui sont d'anciennes stations de Moureaux, les différences entre les valeurs précédentes et les valeurs obtenues par Moureaux, rapportées au 1er janvier 1896, donnent les variations séculaires pendant cet intervalle de 26 années. Il est intéressant de comparer ces variations séculaires avec celles correspondant pour la même période au Val-Joyeux et à la région parisienne. Pour D, les variations séculaires trouvées ont comme valeur moyenne - 2°53', 5 (avec comme valeurs extrêmes 2°48′ et 3°); pour I, moyenne - 41′ (valeurs extrêmes - 33 et -47, en ne tenant pas compte de la valeur - 29 correspondant à Batz, station pour laquelle j'ai dû faire les mesures assez loin du point de Moureaux); pour H, la moyenne est 28 unités du quatrième ordre (avec comme valeurs extrêmes 21 et 35, sauf pour Pontivy et Loudéac sur lesquelles je vais revenir). Pour le Val-Joyeux, les variations séculaires sont - 2°59′, - 32′ et 15, et M. Éblé a trouvé pour la région parisienne (où se trouve le Val-Joyeux) des moyennes — 2°58′, — 32′ et 14, qui coïncident très sensiblement avec les valeurs du Val-Joyeux (1).

Ainsi, si pour la déclinaison la variation séculaire est en Bretagne peu différente de ce qu'elle est dans la région parisienne, pour l'inclinaison elle est notablement plus grande, et pour la composante horizontale elle est beaucoup plus grande, environ le double. Ceci manifeste sur un exemple se rapportant à des distances assez faibles que la variation du champ magnétique terrestre dans le temps comporte une déformation de ce champ.

Cette déformation peut être insensible, pour une région peu-étendue (par exemple la région parisienne étudiée par M. Éblé), mais elle se présente de manière manifeste si l'on compare les variations séculaires en des points plus éloignés, et elle apparaît dans les résultats des mesures de MM. Baldit et Dongier dans le sud et sud-est de la France (2).

Je pense que les écarts des variations séculaires que j'ai obtenues, particulièrement pour la composante horizontale, proviennent en partie d'une déformation du champ magnétique dans la région bretonne, qui est une des régions à plus forte anomalie magnétique en France. Ces écarts pour la composante horizontale dépassent les erreurs possibles dans les mesures, qui ont toutes été faites en double, sauf une (Batz).

On doit remarquer que, du fait que cette région présente de fortes anomalies magnétiques, les valeurs des éléments en des points peu éloignés

(1) L. Eblé, Comptes rendus, t. 175, 1922, p. 494.

<sup>(2)</sup> A. Baldit, Comptes rendus, t. 175, 1922, p. 827. — R. Dongier, Ibid., p. 1430.

peuvent être notablement différentes; or, en plusieurs stations il n'a pas été possible d'opérer au point même désigné par Moureaux; il est donc possible que parfois l'évaluation de la variation séculaire soit troublée par le défaut de coïncidence exacte. C'est probablement ce qui s'est produit pour Pontivy et Loudéac, qui ont donné des évaluations de la variation séculaire de H très écartées de la moyenne, respectivement 48 et 18,5. Ces deux stations avaient été signalées par Moureaux comme très anormales, Pontivy par défaut et Loudéac par excès ('); les valeurs obtenues pour les points où j'ai opéré sont moins anormales dans la distribution générale, d'où les valeurs divergentes des variations séculaires calculées. (M. Baldit a signalé un fait analogue pour Yssingeaux.) Il y aura à revenir sur l'ensemble des anomalies bretonnes quand auront été faites les mesures concernant les régions autres que celles visitées en 1922.

Quelles que soient les causes générales des variations séculaires du champ magnétique terrestre, les déformations de ce champ semblent bien nécessiter que dans ces causes interviennent des modifications dans la disposition ou les propriétés des couches sous-jacentes.

MÉTÉOROLOGIE. — Sur la température de l'air en Tripolitaine. Note de M. FILIPPO EREDIA, présentée par M. Ch. Lallemand.

Les données météorologiques publiées au sujet de la Tripolitaine sont peu nombreuses. Elles se réduisent, à peu près, à celles concernant Tripoli. Or on possède aujourd'hui d'autres observations concernant différents points de la Province. Elles portent seulement, il est vrai, sur de courtes périodes et, en particulier, pour la chaîne de montagnes formant le haut plateau, on n'a guère que les indications recueillies par les rares explorateurs ayant traversé la contrée.

Depuis 1913, j'ai publié dans le Bollettino economico del Ministero delle Colonie plusieurs Notes détaillées sur ces observations. Aujourd'hui, envisageant l'ensemble, je me propose de signaler quelques particularités du régime thermique de la région.

Le Tableau I ci-après donne, pour les différents mois, les températures moyennes déduites des maxima et minima journaliers. Comme je l'ai mon-

<sup>(1)</sup> Til. Moureaux, Annales du Bureau Central météorologique pour 1901, t. 1, B, p. 93 et 100.

tré dans les Notes susvisées, ces valeurs diffèrent peu de celles que l'on eût pu tirer d'observations quotidiennes multiples.

TABLEAU I	ر سر (	Températures .	moyennes	mensuelles.
-----------	--------	----------------	----------	-------------

localités.	Janv.	Févr.	Mars.	Avril.	Mai,	Juin.	Juillet.	Août.	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.
Ifren	$\frac{0}{9,2}$	9,6	15,2	18,8	0 22,9	25,7	29,6	29,5	27,4	21,8	15,0	10,3
Nalut	6,7	8,2	15,2	17,7	23,3	26,1	29,2	27;7	25,9	21,2	15,3	. 8,1
Garian	8,7	9,5	13,8	17,8	21,2	26,3	28,3	27,7	25,5	20,0	13,6	9,0
Tarhuna												
Tripoli												

Comparées avec celles de Tripoli, les températures des autres localités accusent une variation annuelle beaucoup plus marquée entre le mois plus froid et le mois plus chaud; la différence est bien plus forte sur le haut plateau que sur la côte. A petite distance de celle-ci, les mois d'été sont notablement plus chauds et les mois d'hiver, beaucoup plus froids.

L'explication de ce fait se trouve dans la direction des courants atmosphériques prédominants aux diverses époques de l'année. Pendant les mois d'été, il souffle surtout des vents originaires du Sud, et, par suite très chauds; au contraire, en hiver, les courants septentrionaux l'emportent, et le froid, sur le haut plateau intérieur, se trouve encore accentué par l'expansion que subit la masse d'air affluant vers des régions de moindre pression barométrique.

Pour la variation quotidienne de la température, les différences, comme le montre le Tableau II ci-après, sont encore plus marquées, en raison des valeurs élevées atteintes par le thermomètre, en été, sur les hauts plateaux.

Tableau II. — Amplitude moyenne de la variation quotidienne de la température.

Noms des												
localités.	Janv.	Févr.	Mars.	Ayril.	Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Sept.	Oct,	Nov.	Déc.
	Ú	0	0	- 0 .	0	0	0	0	. 0	0	0	O
Ifren	10,4	11,5	15,4	16,6	16,6	17,3	16,6	16,9	14,9	12,7	11,7	9,1
Nalut	9,2	7,3	10,9	13,2	13,6	1.5,4	15,2	13,8	13,7	12,0	10,3	7.4
Garian	7,9	7,6	10,6	13,2	16,0	16,8	15,6	13,2	13,6	12,0	9,4	7,1
Tarhuna	10,5	12,7	13,8	15,1	17,6	20,7	22,2	18,7	17,3	14,2	11,9	8,4
Tripoli	6,9	7,0	7,4	7,7	7,4	7,3	7,1	7,2	7,6	7,3	7,7	7,3

A peu de distance de la côte se manifestent les conditions les plus favorables à la formation d'une région désertique. Ces seuls éléments ne suffiraient évidemment pas à caractériser complètement le climat de la Tripolitaine, mais on peut en induire que l'aire anticyclonique existant, selon toute

vraisemblance, dans l'intérieur de l'Afrique, se rapproche de la côte en été

et s'en éloigne, au contraire, beaucoup durant l'hiver.

Il paraît également possible que des minima barométriques secondaires se forment, en Lybie, sous l'influence des fortes dépressions constatées dans les régions septentrionales d'Europe. Ces minima, dont parfois l'importance peut atteindre celle des minima relevés dans la Méditerranée du Sud, peuvent influer sur le climat de la basse Italie et spécialement sur celui des îles méridionales.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — Nouveaux faits relatifs aux hybrides de Blés et d'Egilops. Note de M. L. Blaringhem, présentée par M. L. Guignard.

En juin 1920, j'ai réalisé la fécondation illégitime de plusieurs épis, castrés préalablement, de l'Ægilops ovata L. et de l'Æ. ventricosa Tausch avec le pollen de l'Engrain (Triticum Monococcum L.), espèce très différente de tous les autres Blés, dont j'ai fait le sous-genre Monococcum ('). La réussite est rare et, sur 30 fleurs fécondées, je n'obtins que 4 fruits dont un seul germa en donnant une plante vigoureuse, rappelant l'Ægilops speltæides et complètement stérile. En 1921, les mêmes épreuves ne donnèrent guère de meilleurs résultats; sur 40 fleurs castrées de diverses plantes ovata et ventricosa, je n'obtins que 2 plantes hybrides ovata × monococcum et 1 ventricosa × monococcum, qui, en 1922, avaient la taille de 80cm, fleurirent très longtemps et restèrent tout à fait stériles, malgré l'apport, répété durant plus d'un mois, des pollens des parents et de divers autres Triticum. En 1921 aussi, j'avais tenté deux séries de fécondations d'Ægilops ovata castrés par les pollens de Secale cereale L. et d'Haynaldia villosa Schur.; cette dernière Graminée sauvage, sporadique, avait été récoltée à Bastia (Corse).

Les essais furent repris méthodiquement en 1922; malheureusement je n'ai pu avoir de pollen *Monococcum* à point à la floraison des Ægilops; la principale difficulté de ces épreuves est d'obtenir, sous le climat de Paris, la simultanéité de maturation des éléments sexuels; en revanche, j'ai réalisé de nombreuses pollinisations avec *Haynaldia*, *Secale* et divers *Triticum*:

<sup>(1)</sup> Valeur spécifique des divers groupements de Blés (Mémoires du Laboratoire de Biologie agricole de l'Institut Pasteur, 1914, 100 pages, 12 figures et 2 planches).

a. Croisements avec Haynaldia villosa Schur; tous négatifs, tant avec Æ. ovata qu'avec Æ. ventricosa; je n'ai pas constaté le plus léger gonslement d'ovaires.

- b. Croisements avec Secale cereale L.; 20 fleurs d'Æ. ovata provenant de 4 plantes et 15 fleurs d'Æ. ventricosa (3 plantes) ont été couvertes d'abondant pollen de Seigle après castration; toutes les fleurs avortèrent, sauf 2 d'un même épi ventricosa qui renferment à la récolte deux ovaires très gonflés (3mm,8 de long et 1mm,5 de large) mais ridés, presque vides et ne laissant aucun espoir de germination. Le pollen du Seigle est manifestement actif.
  - c1. Croisements avec divers Triticum de l'Ægilops ovata:
- 20 fleurs, de 4 plantes différentes, sont pollinisées avec Tr. Spelta T. après castration; j'en obtiens, sur 2 épis, une bonne graine et 3 ovaires gonslés, ridés, du type de ceux fournis par le pollen de Seigle; ceux-ci pèsent respectivement 8, 5 et 4<sup>mg</sup>; le grain bien mûr (longueur: 6<sup>mm</sup>, 5 × largeur: 1<sup>mm</sup>, 2 × épaisseur 1<sup>mm</sup>, 1 pèse 19<sup>mg</sup>);

23 fleurs, de 5 plantes différentes, pollinisées par Tr. vulgare (Blé de Bordeaux) donnent un seul grain, bien venu quoique de couleur terne (dimensions  $6 \times 1.4 \times 1.3$  et poids  $20^{mg}$ );

19 fleurs de 4 plantes différentes, sont fécondées par le pollen de la Pétanielle de Nice (Tr. vulgare  $\times$  durum); deux épis donnent 4 grains, ambrés, bien formés (dimensions  $6 \times 1, 4 \times 1, 3$ ; poids total  $76^{mg}$ ), légèrement plus gros et plus lourds que ceux de l'Æ. ovata.

c<sub>2</sub>. Divers Triticum avec Ægilops ventricosa Tausch. — Cette dernière espèce a des graines plates, étalées, caractéristiques; dans le même épillet, lorsqu'il se forme deux graines, l'une est longue, l'autre courte (6 et 3<sup>mm</sup>) de même largeur (2<sup>mm</sup>, 5); les glumelles paléacées adhèrent fortement aux grains; ces caractères sont disparus ou atténués dans les hybrides.

24 fleurs, de 5 plantes différentes, pollinisées par Tr. Spelta T donnent, sur 3 épis, 9 grains bien formés (de  $6 \times 3 \times 2$  à  $3 \times 1.5 \times 1^{mm}$ ,5). Le plus gros pèse  $21^{mg}$ ; il est bombé et diffère complètement des grains de la mère; les 8 autres donnent un poids total de  $49^{mg}$ , comparable, ou légèrement inférieur, à celui des ventricosa;

20 fleurs, de 4 plantes différentes, sont pollinisées avec  $Monococcum \times durum$ , hybride stable que je cultive depuis 1911. Tous les épis ont donné des grains, au total 13, tous gros, bombés, courts, sauf 2 qui sont plats comme ventricosa; le plus gros  $(5,5\times3\times2,5)$  pèse  $32^{mg}$ ; le plus petit a  $4\times3\times1^{mm}$ , 5 et l'ensemble pèse  $270^{mg}$ . Tous ces grains sont en parfait état; leur forme, leur couleur, leur poids trahissent manifestement leur origine hybride (Xénie).

La possibilité de croiser Ægilops ovata avec certains Triticum (Touzelle de Provence) est bien connue depuis les expériences de Fabre d'Adge et les discussions relatives à l'origine de l'Ægilops speltæformis de Jordan (†); ici, il n'est question que de l'Æ. ovata et d'un Blé provençal, sans doute hybride

<sup>(1)</sup> L. Blaringhem, Les Problèmes de l'hérédité expérimentale, 1919, p. 100-111.

de vulgare et durum. Grenier et Godron (Flore de France, III, p. 601) citent encore l'hybride entre £. triaristata et Tr. vulgare sans indiquer de détails. Je suis le premier, je crois, à avoir réalisé l'hybride entre Ægilops ventricosa Tausch et divers Triticum.

Les essais décrits montrent, de plus, que le pollen du genre Haynaldia est sans effet sur les ovaires d'Ægilops; que celui du Secale au contraire agit, à certain degré, comme les pollens des Triticum.

Monococcum, Tr. vulgare et Tr. Spelta fécondent difficilement, mais à des

taux comparables, Ægilops ovata et Æ. ventricosa.

La réussite la plus inattendue est celle de la fécondation presque totale des ovaires Æ. ventricosa par le pollen de mon hybride Monococcum × durum; les résultats sont comparables à ceux qu'on obtient dans les croisements de deux Triticum vulgare entre eux. De plus, dans cette série, l'influence directe du pollen (Xénie) sur l'embryon est manifeste.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — Dissociation de l'hybride : Orge noire à barbes lisses × Orge Albert. Note de M. H. Colin et M<sup>He</sup> Y. Trouard-Riolle, présentée par M. Guignard.

Caractères et fluctuations des parents. — L'orge Albert est une orge vêtue, à 6 rangs, blanche, rugueuse, d'une homogénéité parfaite.

L'orge noire qui nous a servi est vêtue également et à 6 rangs; elle a le grain noir, les barbes noires, lisses sauf à l'extrémité; elle nous a été confiée par M. Meunissier et appartenait probablement à la forme algérienne Hordeum ciorhyncum (1). Dans nos cultures, nous n'avons jamais observé de retour au type rugueux; les fluctuations portent sur la couleur des barbes qui grisonnent plus ou moins; on peut rencontrer quelques barbes complètement blanches; les grains blancs sont toujours atrophiés.

Hybrides. — En 1920, sur 4 épis noirs fécondés par du pollen d'orge Albert, on obtint 20 grains hybrides, de couleur noire ou plutôt grisâtre.

Première génération F<sub>4</sub>. — Quatorze de ces grains germèrent et donnèrent, en 1921, une descendance de 77 épis.

On affirme habituellement que, dans des croisements semblables, les deux

<sup>(1)</sup> D'après Vavilov, il est possible d'obtenir des orges *lisses* en croisant diverses variétés d'orges *rugueuses*; le type lisse apparaît en F<sub>2</sub> ou seulement en F<sub>3</sub>.

caractères noir et rugueux sont dominants ('). De fait, nous avons récolté des épis noirs rugueux tout à fait typiques, mais en petit nombre, exactement 11 sur 77. L'ensemble manque d'homogénéité.

Le caractère noir est dominant et l'on ne trouverait pas, en F<sub>1</sub>, un seul grain blanc bien formé; mais les barbes sont noires, grises ou blanches; souvent, sur un même épi, barbes blanches et barbes noires s'entremêlent.

Pour ce qui est du caractère rugueux, il ne domine pas, en F, au point qu'il n'existe aucun épi à barbes lisses; on obtient, au contraire, des épis complètement lisses, d'autres où les barbes lisses se mêlent aux barbes rugueuses, d'autres encore dont les barbes sont rugueuses sur la moitié de leur longueur ou sur les bords seulement; cela sans qu'il y ait de relation entre la rugosité et la couleur des barbes.

Tous ces résultats sont consignés dans le Tableau ci-dessous où les épis sont classés d'après la rugosité et la couleur des barbes, étant bien entendu que partout le grain reste noir.

Première génération.

		-	Intermédiaires lisses et rugueux.	, · · · · L	isses.
-Numéro —	Rugi	Barbes noires	Barbes blanches ou grises, ou blanches	Barbes blanches ou grises, ou blanches	
	rbes noires.	et blanches.	et noires.	et noires.	Barbes noires.
a	0	2	ī	0 -	· • •
b	. 2	Ĩ.	4	, I	O
c	_ O	0	. 0-	2	. 0
d	, · O	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	0	0	5
e	I ''	, o	1	N x 2	48
f	0	· ō	О,	о .	. 1
g	. 1	, I		. о .	0
h	4.	5	:: 5	. 0	. 0
i	0-	3 '	0	ο .	0
j	0 ,	3	1.	3	0
k	2	I	o .:	, 0	0
l	0	o .	5 '	1 T	3
m,	0 .	o	. 1	7	0
$n \dots$	· 1	0	I	1	. 2
14	11	17	ig .	16	14

<sup>(1)</sup> M. Meunissier, au cours d'expériences faites à Verrières de 1907 à 1916, l'a toujours vérifié.

Totaux...

On ne manquera pas d'observer que la descendance d'un même grain hybride, loin d'être homogène, peut comprendre des épis lisses et des épis

rugueux, des épis blancs et des épis noirs.

Les types les plus curieux, en  $F_4$ , sont des épis dont les grains restent noirs, mais d'un noir très atténué, tandis que les barbes sont toutes blanches et parfaitement lisses; la forme lisse à grains blancs, recherchée par l'agriculture, fait complètement défaut en  $F_4$  et n'apparaîtra qu'en  $F_2$  dans la descendance des épis noirs rugueux.

Deuxième génération, F<sub>2</sub>. — En 1922, on choisit 16 épis de première génération appartenant aux types les plus divers; 25 grains furent prélevés

sur chacun d'eux; on récolta 581 épis.

Tous les grains provenant d'épis lisses, quelle que soit la teinte des harbes, ont donné en F<sub>2</sub> des épis lisses, gris ou noirs, comme si la dissociation était accomplie dès F<sub>4</sub>.

Seuls, les grains prélevés sur des épis rugueux permettent d'observer la dissociation mendélienne des caractères; dans leur descendance, on arrive à distinguer les neuf combinaisons classiques qui sont ici:

Épis noirs	ragueux	lisses	lisses-rugueux.
Épis gris	rugueux	lisses	lisses-rugueux.
Épis blancs	rugueux	lisses	lisses-rugueux.

A côté de types très nets, il en est d'intermédiaires qui par des différences insensibles relient les unes aux autres les formes précédentes.

Conclusion. — Lorsqu'on dit qué les caractères noir et rugueux sont dominants et que les épis noirs et rugueux en F<sub>1</sub> se dissocient en F<sub>2</sub> en donnant les combinaisons prévues par Mendel, on ne fait qu'énoncer un résultat schématique propre à diriger le génétiste dans la recherche des types les plus remarquables. En réalité, les faits sont beaucoup plus complexes. On observe, dès F<sub>1</sub>, la disjonction des caractères, plus accusée encore que dans l'exemple de Naudin ('), Datura Stramonium × Datura lævis; en F<sub>2</sub>, la proportion des épis noirs lisses est écrasante et les combinaisons mendéliennes se trouvent disséminées parmi d'autres formes en grand nombre où l'on peut découvrir tous les types intermédiaires.

<sup>(1)</sup> NAUDIN, Comptes rendus, t. 44, 1859, p. 616.

BOTANIQUE. — Régénérescence de la Pomme de terre par la greffe. Note de M. Lucien Daniel, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Dès 1902 ('), j'ai montré que, dans des cas exceptionnels, on pouvait infuser une vitalité nouvelle à des pousses en voie de décrépitude sénile chez le *Scopolia* en les gressant sur de jeunes Tomates et leur saire donner ainsi une seconde floraison.

Poursuivant mes recherches dans cet ordre d'idées, j'ai greffé des Tomates et des Belladones sur Pomme de terre et constaté que les tubercules de celle-ci présentaient des différences de turgescence, de résistance et de précocité plus ou moins prononcées par rapport à ceux de la variété cultivée comparativement franche de pied. De même, des greffes inverses de Pomme de terre sur jeunes Aubergines et sur jeunes Tomates m'ont fourni, dans certains cas, des tubercules aériens de belle venue et plus résistants que les tubercules du type non greffé. Ayant ensuite planté ces tubercules aériens, je constatai, chez la plupart de ces pieds, une conservation de la résistance acquise, accompagnée de différences de précocité parfois très prononcées (²).

Dans ces dernières années, j'ai repris ces expériences en vue de trouver un moyen pratique de lutte contre les maladies et la dégénérescence de nos Pommes de terre cultivées qui causent aujourd'hui de sérieuses inquiétudes en France et à l'Étranger. En 1919, j'ai planté 100 tubercules aériens de la Flucke de Saint-Malo greffée sur Aubergine et sur Tomate; cette variété, adaptée au climat maritime et aux terrains siliceux des bords de la mer, dégénère vite à Rennes et à l'intérieur.

Ces 100 tubercules fournirent des plantes qui, plus ou moins précoces suivant les exemplaires, se montrèrent résistantes. Trois d'entre elles offrirent la particularité singulière de donner à la fois des tubercules aériens et des tubercules souterrains, tout en gardant par ailleurs les caractères de la Fluke (3).

<sup>(1)</sup> Lucien Daniel, Sur une modification produite par la greffe chez le Scopolia carniolica (Comptes rendus, t. 135, 1902, p. 481).

<sup>(2)</sup> Lucien Daniel, Nouvelles recherches sur les greffes herbacées, in-8°, 100 pages et 54 planches. Rennes. 1913.

<sup>(3)</sup> Lucien Daniel, Recherches sur la greffe des Solanum (Comptes rendus, t. 171, 1920, p. 1074).

Voulant juger de l'hérédité de ce caractère, je plantai tous les tubercules, aériens ou souterrains, de ces trois pieds, au mois de mars 1921. La sécheresse exceptionnelle de l'été empêcha la formation de tubercules aériens, mais je constatai que six des nouveaux pieds avaient pris un développement extraordinaire et portaient au début d'octobre des tiges vertes et feuillées de 1<sup>m</sup> de long et grosses de plus de 1<sup>em</sup>.

Je recueillis à la fin d'octobre les tubercules de ces pieds tardifs et sans trace de maladie; ces tubercules étaient plus gros que ceux des témoins,

plus lisses, résistants et d'excellent goût.

En 1922, j'ai planté comparativement les tubercules des deux plus beaux exemplaires et des tubercules provenant des autres pieds qui n'avaient pas varié de façon sensible, afin de voir si l'aptitude à former des tubercules aériens avait totalement disparu. J'ai constaté que la variété nouvelle, tardive et vigoureuse, a montré une remarquable uniformité de production et de résistance malgré les conditions climatologiques défavorables de 1922.

Quant aux exemplaires ayant fait retour à la forme primitive, un seul d'entre eux a donné à la fois des tubercules aériens et des tubercules souterrains. Cette variation est donc exceptionnelle et je me propose de voir si elle sera fugace ou définitive en plantant cette année tous les tubercules de cet exemplaire. Des tubercules aériens provenant de greffes de Fluke sur Tomate, récoltés en 1921 et plantés en 1922, n'ont fourni aucun pied à tubercules aériens, mais la résistance de tous les exemplaires s'est montrée supérieure à celle des témoins.

Ces résultats permettent de conclure que le greffage de la Fluke sur Solanées jeunes est un moyen de régénérer, pendant un temps dont la durée est à déterminer expérimentalement, cette variété de Pomme de terre et de l'aider dans la lutte contre les maladies qui l'atteignent; c'est aussi un moyen d'obtenir accidentellement des variétés nouvelles. Il est très probable que les résultats varieront suivant les hypobiotes ou sujets sur lesquels on placera la Fluke, les épibiotes qui lui serviront de support, comme aussi avec les variétés de Pomme de terre dont on pourra se servir. Je me propose cette année de faire de nouveaux essais dans ces directions.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — Compensation accommodative du chromatisme de l'æil. Insuffisance de la théorie de d'Alembert. Note de M. A. Polack, présentée par M. J.-L. Breton.

On sait que, pour notre œil, la dispersion des foyers rouge et bleu violet, correspondant respectivement aux raies C et G du spectre, est évaluée à o<sup>mm</sup>, 6 environ. Cela fait qu'un œil, emmétrope en lumière rouge, est myope à peu près de 2 dioptries en lumière bleu violet.

Pour expliquer comment, dans ces conditions, nous voyons distinctement à la lumière blanche, on admet, depuis d'Alembert, que nous accommodons sur les radiations moyennes du spectre visible ou, plus exactement, sur le cercle de diffusion commun aux radiations rouges et violettes, ce qui réaliserait en quelque sorte un achromatisme fonctionnel.

Aucune démonstration n'a été faite de cette ingénieuse théorie. Les auteurs font bien remarquer, par une figure demeurée classique, que, dans le plan de croisement des rayons rouges avec les violets, le faisceau lumineux présente son plus petit diamètre; mais celui-ci, calculé pour une ouverture pupillaire de 5<sup>mm</sup>, sous-tend un angle de plus de 15'; il est donc trop grand pour correspondre à l'acuité visuelle habituelle de l'œil normal, et la preuve est insuffisante. On a cherché à donner une démonstration, en faisant intervenir, comme facteur adjuvant, le mode de distribution de la lumière à la surface de la tache de dispersion. Le calcul et mieux encore les courbes, établies par points ('), montrent que, dans la mise au point sur les radiations brillantes du spectre, la lumière décroît très rapidement du centre à la périphérie de cette tache chromatique, et qu'il se produit ainsi une démarcation assez nette entre l'image proprement dite et le halo aberrant.

Ce fait suffit à lui seul pour expliquer la définition des images rétiniennes; on ne peut que l'amoindrir en l'associant à l'hypothèse d'une accommodation sur les radiations moyennes, car celle-ci ne lui est pas aussi favorable que l'accommodation sur les radiations jaunes, physiologiquement les plus lumineuses du spectre.

Voici l'expérience qui le montre :

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Direction des Recherches et des Inventions, Paris, 1922, p. 354

Devant une source lumineuse blanche, uniforme, je dispose un écran opaque, percé de deux trous d'épingle avec un intervalle qui, à la distance voulue, sous-tend un angle d'une minute.

Les deux points lumineux ainsi obtenus forment leur image sur la glace dépolie d'un appareil photographique, muni d'un objectif spécial. Dans cet objectif, les aberrations sphériques sont corrigées avec le plus grand soin, tandis que l'aberration chromatique est au contraire augmentée et dépasse sensiblement celle de l'œil, grâce à la substitution dans les lentilles du flint au crown et inversement. Toutefois, les plans principaux, correspondant aux diverses couleurs sont superposés; de cette façon la dispersion ne s'étale pas suivant une ligne, mais forme dans toutes les incidences des cercles bien centrés.

En variant le tirage de la chambre noire, on peut placer la glace dépolie dans le plan d'intersection des radiations choisies. Lorsqu'on l'amène dans le plande d'Alembert, c'est-a-dire dans celui où les radiations violettes se croisent avec les rouges, on obtient une définition relativement médiocre de l'image. Les deux points lumineux se dessinent en vert clair, au centre de deux cercles de dispersion, en grande partie superposés, mais leur image est noyée dans un halo de lumière vert jaunâtre, assez vive pour effacer l'intervalle entre les points et troubler la netteté. Ce halo lumineux est entouré d'un large liseré pourpre dans lequel il passe par une transition insensible.

Si l'on cherche à obtenir la meilleure définition possible de l'image, en variant par tâtonnement la mise au point, on constate que, pour arriver à ce résultat, il faut placer la glace dépolie dans le plan d'intersection des radiations jaunes. C'est dans ce plan que les deux points lumineux donnent, au centre des cercles de dispersion, l'image la plus brillante qui se détache nettement en jaune blanchâtre sur le fond d'un très petit halo orangé foncé, entouré lui-même d'une bordure verte, bleue et violette, large et peu éclairée. Lorsque la glace dépolie quitte cette position, en se déplaçant soit vers le foyer vert, soit vers le foyer orangé, l'éclat du centre ou de l'image proprement dite, diminue; mais, dans le premier cas, le halo lumineux s'éclaireit et devient préjudiciable à la définition de l'image, tandis que dans le second il s'assombrit, au contraire, et contre-balance plus ou moins la diminution d'éclat du centre.

Il ressort de cette expérience que les conditions les plus favorables à la définition des images sont réalisées dans la mise au point sur les radiations jaunes ou orangées. C'est donc sur ces radiations que nous devons accommoder, si l'on admet que la vision distincte dépend du rapport d'éclat entre les bords de l'image et le halo aberrant. Mais on peut avoir une autre conception du mécanisme de la vision distincte.

Comme l'a déjà indiqué Jurin, celle-ci n'exige pas une homocentricité parfaite du faisceau lumineux, c'est-à-dire une netteté absolue des images rétiniennes, mais tolère des cercles de disfusion, dont le diamètre apparent ne dépasse pas une minute. Dans ce cas, il est intéressant de relever dans mes expériences l'observation suivante:

La tache chromatique, résultant de la dispersion d'un point de lumière blanche, se laisse diviser facilement en deux zones différentes, l'une centrale claire, composée, comme on peut le voir à la loupe, de l'image proprement dite et du halo lumineux qui l'entoure immédiatement, l'autre plus périphérique et notablement plus sombre. Or, fait important, la surface de la zone centrale claire varie suivant la mise au point; elle présente son plus petit diamètre dans le plan d'intersection des radiations orangé jaune; elle augmente graduellement à mesure que l'on avance la glace dépolie vers l'objectif et atteint déjà dans le plan, où se croisent les radiations moyennes (plan de d'Alembert), une étendue plusieurs fois supérieure à celle du cercle de diffusion toléré.

Il est plus que probable que les choses se passent de la même façon dans l'œil, étant donnée sa faible dispersion partielle entre C et D qui ne paraît pas atteindre le dixième de la dispersion totale et les effets d'absorption sélective du pigment jaune de la macula, d'une importance fonctionnelle considérable (¹).

Les conditions de Jurin, qui ont d'ailleurs inspiré la théorie de d'Alembert, se trouveraient donc le mieux réalisées par l'accommodation sur les radiations orangé jaune.

Quant à la coloration irisée des contours, les épreuves sur plaques autochromes montrent clairement qu'elle passe le plus facilement inaperçue dans la mise au point sur ces mêmes radiations.

Il résulte de tout ce qui précède que la meilleure compensation accommodative du chromatisme de l'œil est obtenue par la mise au point sur les radiations jaunes ou orangées et nullement sur les radiations moyennes du spectre visible, comme le veut la théorie de d'Alembert et comme l'enseignent encore les traités modernes.

PHYSIOLOGIE. — Rapports entre la résistance de l'organisme aux poisons et la modification rapide du réflexe oculo-cardiaque (contribution à l'antianaphylaxie). Note de MM. L. Garrelon et D. Santenoise, présentée par M. Charles Richet.

On admet généralement que l'organisme se défend contre les substances étrangères introduites dans le sang par la neutralisation de ces substances

<sup>(1)</sup> Rôle physiologique du pigment jaune de la macula (Comptes rendus, t. 143, 1906, p. 850).

et par leur élimination. Or les recherches que nous poursuivons depuis plusieurs années, nous ont conduits à attribuer en outre un rôle important, dans les mécanismes de défense, au système nerveux de la vie organovégétative.

Dans diverses Communications nous avons montré d'abord que les animaux en expérience résistent à une injection déchaînante s'ils présentent un réflexe oculo-cardiaque nul ou inversé au moment de l'injection. Nous avons vu, de même, l'organisme présenter une remarquable résistance aux poisons cristalloïdes, si, au moment de la pénétration du toxique, dans le système circulatoire ce réflexe est peu accentué.

Nous nous sommes alors demandé si, dans la lutte contre les substances nocives, l'organisme ne se défendait pas par une modification rapide de son

tonus neuro-végétatif.

Reprenant nos expériences avec la peptone, le cyanure double de zinc et de potassium, la strychnine, et diverses autres substances plus ou moins toxiques, nous avons suivi de très près le tonus neuro-végétatif et ses variations après l'injection de telle ou telle de ces substances dans la veine saphène.

Nous avons continué à mesurer l'excitabilité vago-sympathique à l'aide du réflexe oculo-cardiaque.

Avec la peptone nous avons vérifié les faits en partie signalés par nous dès novembre 1921. L'injection d'une dose moyenne de peptone chez un animal à réflexe oculo-cardiaque net, est toujours suivie d'une modification du tonus neuro-végétatif, c'est-à-dire de la disparition et même quelquefois de l'inversion du réflexe oculo-cardiaque. Cette modification est plus ou moins rapide suivant les sujets. Mais nous avons remarqué que les manifestations morbides sont d'autant plus courtes que l'animal modifie plus vite son réflexe oculo-cardiaque.

L'emploi du cyanure double de zinc et de potassium nous a conduits aux mêmes constatations. L'injection d'une dose moyenne est toujours suivie de la disparition ou de l'inversion du réflexe oculo-cardiaque. La reprise respiratoire est d'autant plus rapide que le tonus neuro-végétatif a été plus rapidement modifié.

Nous avons même, fait d'apparence paradoxale au premier abord, observé plusieurs fois la survie des animaux très vagotoniques, c'est-à-dire très sensibles, au moment de l'injection du toxique: mais chez eux l'inversion du réflexe oculo-cardiaque a été extrêmement rapide, car une ou deux minutes après l'injection, la compression des globes oculaires produisait une accé-

lération du rythme cardiaque, et cette modification du tonus neuro-végétatif était suivie d'une reprise rapide de la respiration et de la survie de l'animal.

Chez un chien, à système neuro- végétatif particulièrement souple, nous avons pu à la suite d'une injection de cyanure (0°,003 par kilogramme) pratiquer successivement à un quart d'heure d'intervalle, trois injections de 0°,01 de pilocarpine, sans jamais pouvoir obtenir la mort. Les accidents caractéristiques de l'action nocive du cyanure sur le système nerveux se reproduisaient aussitôt après chaque injection de pilocarpine, mais étaient de très courte durée (1 minute à 1 minute et demie): à l'hypervagotonie due à l'action excitante de la pilocarpine sur le parasympathique, succédait très rapidement une hypovagotonie, coïncidant avec la résistance de l'organisme et la reprise respiratoire.

Nous avons constaté des résultats semblables avec la strychnine, dont l'injection est suivie de la disparition du réflexe oculo-cardiaque.

De plus, chez un animal auquel nous avons injecté og, oo3 de cyanure par kilogramme et chez qui s'était produite la reprise respiratoire, nous avons pu injecter de nouveau, quelques minutes après, une nouvelle dose de cyanure (0,002 par kilogramme) sans obtenir d'accident, comme si à la faveur de l'inversion du tonus neuro-végétatif consécutive à la première injection de poison, s'était constitué un état de résistance comparable en tous points aux états d'antianaphylaxie. Nous avons en effet vérifié l'hypothèse émise par nous dès 1921 sur la relation entre la modification de l'excitabilité vago-sympathique et les procédés de préservation contre le choc. De même que l'injection d'une faible dose de peptone est suivie d'une phase réfractaire d'hypovagotonie, les injections de subtances diverses, novarsenobenzol, chlorure de sodium, carbonate de soude, provoquent une modification du tonus neuro-vegétatif, caractérisée par la diminution, la disparition, ou l'inversion passagère du réflexe oculo-cardiaque. C'est au cours de cette phase d'hypovagotonie que l'injection d'une substance habituellement déchaînante ne provoque pas de phénomènes de choc.

Moins la substance injectée est toxique, plus la dose nécessaire à l'inversion du tonus est élevée, et plus lente est la modification de ce tonus.

Conclusions. — Ces expériences, confirmant ce que nous avions signalé, à savoir que les états où le réflexe oculo-cardiaque est peu marqué, nul ou inversé, sont des états de résistivité, nous montrent de plus que, toutes les fois que le milieu intérieur est modifié par la pénétration d'une substance

étrangère, la résistance de l'organisme est marquée par une inversion du tonus neuro-végétatif, avec diminution, suppression ou inversion du réflexe. La résistance semble d'autant plus efficace que le système neuro-végétatif est plus souple, c'est-à-dire capable d'une inversion rapide.

C'est par cette inversion de tonus qu'on peut expliquer la production de

l'antianaphylaxie.

Passant de la physiologie expérimentale à la pathologie générale, on peut se demander si l'organisme ne réagit pas de même à l'égard des toxines microbiennes et si, à côté de la production d'anticorps, l'organisme ne possède pas par un système nerveux végétatif souple et actif, un remarquable moyen de défense. Les phases d'hypovagotonie fréquentes au cours des maladies infectieuses seraient une des manifestations de la lutte de l'organisme, contre les toxines microbiennes. Ainsi nous voyons se rapprocher par un ensemble d'analogies curieuses, les réactions de l'organisme à l'introduction d'un poison du système nerveux ou d'une substance provoquant un choc anaphylactique : mêmes conditions de manifestation (vagotonie), mêmes réactions du système neuro-végétatif, mêmes procédés de défense (hypovagotonie). Ainsi pourraient peut-être s'expliquer la non-spécificité de l'anaphylaxie et surtout de l'antianaphylaxie.

HISTOLOGIE. — Contribution à l'histologie comparée du muscle strié. Note (¹) de M. Marc Romieu, présentée par M. Ch. Gravier.

On admet classiquement avec Rhode, M. Jourdan et le professeur Prenant (2) que les muscles des Annélides Polychètes sont le plus souvent des muscles lisses. Un certain nombre d'auteurs comme Schwabe, Rhode, Mettenheimer, ont signalé cependant une striation doublement oblique chez quelques types, l'Arenicola et la Nereis. Une striation transversale vraie des muscles du corps a même été observée dans quelques cas, par Emery chez la Nephthys, par M. Jourdan chez la Protula intestinum et par M. A. Prenant dans certains muscles de la tête des Syllidiens (3). Or, j'ai

<sup>(1)</sup> Séance du 12 mars 1923.

<sup>(2)</sup> A. Prenant Problèmes cytologiques généraux soulevés par l'étude des cellules musculaires (Journ. de l'Anatomie et de la Physiologie. 1911 et 1912, et Archives de Zool. expér. Notes et Revues, 1905).

<sup>(3)</sup> C. R. Soc. Biologie, t. 55, 1903.

trouvé parmi les Polychètes un exemple qui me semble offrir un réel intérêt, en ce que toutes les fibres musculaires du corps sont des fibres striées de type complexe, c'est la Magelona papillicornis O. F. Müller.

1º Muscles obliques (fig. 3 et 4). — Examinés sur une coupe transversale du corps, les muscles obliques m'ont montré une striation vraie des plus nettes, avec membranes Z bien marquées, se continuant avec les membranes fondamentales du sarcoplasme. Les membranes fondamentales apparaissent ici chargées de grains arrondis qui ont la valeur de sarcosomes. Elles vont s'insérer à la périphérie de la cellule sur un sarcolemme d'une grande minceur.

Sur la figure 3 on se rend compte que les muscles striés de la *Magelona* ont des faisceaux présentant la disposition « en chevrons » décrite par M. Marceau dans le muscle adducteur des Acéphales. La partie gauche de la figure 3 montre l'aspect spécial des faisceaux en contraction.

La figure 4 qui représente l'extrémité ventrale des mêmes muscles est intéressante à considérer, car on y retrouve plusieurs autres types décrits par Marceau chez les Mollusques, y compris « la striation doublement oblique grossière et irrégulière ». On voit en effet dans la partie haute de la figure cet aspect de points colorables disposés en quinconce un peu irrégulière.

2° Muscles périæsophagiens (fig. 5). — J'ai noté chez la Magelona l'existence de fibrilles hétérogènes, même dans les muscles circulaires qui entourent l'æsophage. C'est un fait à rapprocher de ce qu'on observe fréquemment dans les muscles viscéraux des Arthropodes.

3º Muscles longitudinaux (fig. 1 et 2). — Les muscles longitudinaux de la Magelona sont des muscles lamelleux à sarcoplasme extérieur, ressemblant beaucoup sur les coupes transversales aux muscles longitudinaux de l'Ascaris megalocephala et assez différents de ceux de la majorité des Polychètes. Le corps sarcoplasmique de ces fibres a été interprété à tort par Mac-Instosh (1) comme des cellules granuleuses indépendantes. Ces fibres sont assez longues. Elles occupent toute l'étendue d'un segment.

Étudiant ces muscles en coupe longitudinale, j'ai constaté que leurs fibrilles aussi étaient striées, mais je n'ai pu voir avec certitude s'il y avait des membranes Z.

4º Muscles vasculaires (fig. 6). — La paroi du large vaisseau dorsal est très épaisse dans la portion antérieure du corps. Ses fibres rappellent en plus petit les fibres longitudinales étudiées ci-dessus. Dans la lumière de ce vaisseau on observe des hématies minuscules anucléées comparables à celles des Mammifères, ce qui est un cas unique chez les Invertébrés (²).

<sup>(1)</sup> MAC INTOSH, Proc. R. Soc., t. 25, 1877.

<sup>(2)</sup> Voir à ce sujet ROMIEU, Recherches histophysiologiques sur le sang et sur le corps cardiaque des Annélides Polychètes (Arch. Morph. exp. et gén., fasc. 17, p. 1-334, avec 7 planches dont 2 en couleurs. Doin, Paris, 1923).

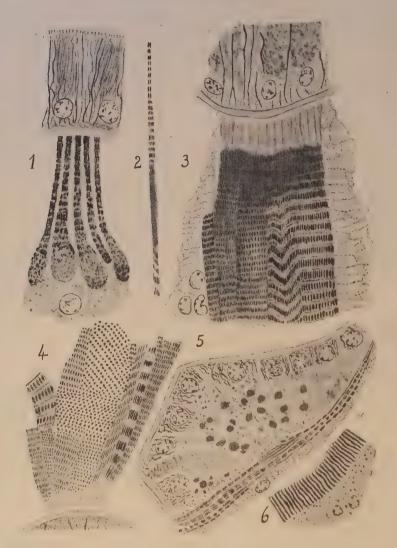


Fig. 1. — Muscles longitudinaux de la Magelona papillicornis en coupe transversale (Boum. Hématoxyline ferrique, Stiass. oc. 2, obj. imm. 1/12°).

- Fig. 2. Fibrille de muscle longitudinal de Magelona en coupe longitudinale (Idem).
- Fig. 3. Muscle oblique de *Magelona* (portion dorsale). Vue longitudinale sur une coupe transversale de la partie antérieure du corps (1dem).
- Fig. 4. Muscle oblique de *Magelona* (portion ventrale). Vue longitudinale sur une coupe transversale de la partie antérieure du corps (*Idem*).
- Fig. 5. Portion du pharynx de *Magelona* en coupe transversale. Les fibres circulaires périœsophagiennes montrent une striation transversale (*Idem*).
  - Fig. 6. Portion du vaisseau dorsal de Magelona en coupe transversale (Idem).

On voit donc que la *Magelona* est intéressante à bien des égards. Presque tous ses muscles sont striés, ce qui est en opposition avec ce qu'on rencontre chez le plus grand nombre des Polychètes.

En somme, il résulte des observations ci-dessus exposées que les types divers de striation décrits par M. Marceau dans le muscle adducteur des Acéphales (de l'Anomia en particulier) se retrouvent chez les Polychètes où on peut les rencontrer réunis sur une même fibre (fig. 3 et 4). Ils doivent être interprétés comme des états divers de contraction de fibrilles hétérogènes, combinés à une vue plus ou moins oblique. Ce sont donc de simples aspects d'une striation transversale vraie de type complexe, ce qui me semble en opposition avec les vues de M. Anthony (1).

Par leur striation, les muscles de la Magelona méritent d'être rapprochés de ceux des Arthropodes quoique les cases musculaires soient plus basses que chez ces derniers, mais ils se rapprochent surtout des muscles adducteurs des Mollusques bivalves à cause de la variété des aspects que peut revêtir cette striation.

RADIOLOGIE. — Sur les conditions physiques qui accompagnent le phénomène de nécrose produit par les rayons du radium. Note (2) de M<sup>me</sup> J. Samuel Lattès, présentée par M. G. Urbain.

Des expériences biologiques (3) ont montré que le rayonnement du radium produit sur les tissus vivants deux sortes de phénomènes nettement distincts:

- 1º Le rayonnement le plus absorbable produit un effet nécrosant;
- 2º Le rayonnement le plus pénétrant, un effet cytocaustique électif.

Dans ces expériences, effectuées avec l'émanation du radium, on observe que l'épaisseur de la lésion nécrosée, produite par un rayonnement, est une fonction compliquée de la dose employée. Croissante avec celle-ci, elle paraît liée à la valeur initiale de l'émanation appliquée. Elle ne reste pas identique à elle-même quand varie la filtration primaire, comme le montrent les courbes tracées, au travail cité.

<sup>(1)</sup> R. Anthony, Réflexions à propos de la genèse de la striation musculaire, etc. (Arch. de Zool. exp. et gén., t. 58. Notes et Revues, fasc. 1, 1919).

<sup>(2)</sup> Séance du 12 mars 1923.

<sup>(3)</sup> LACASSAGNE, Journal de Radiologie et d'Électrologie, t. 5, avril 1921, p. 160.

Je me suis proposé d'isoler la cause du phénomène de nécrose en l'étudiant au point de vue purement physique et en m'appuyant sur les observations biologiques certaines relatées plus haut.

Pour cela j'ai étudié l'absorption du rayonnement du radium à travers du muscle de bœuf congelé. Le rayonnement était, ou non, filtré, comme dans les observations biologiques, par des filtres de platine d'épaisseurs

varićes: omm, 15; omm, 30; 1mm; 1mm, 5.

Le dispositif expérimental comportait un électroscope, une chambre d'ionisation en plomb de forme tronconique, la petite base percée d'une fenêtre fermée par une mince feuille de cellophane, tournée vers la source qui occupait le sommet du cône. La source consistait en une ampoule filiforme de verre mince contenant 5<sup>mg</sup>, 89 de radium-élément. Elle était placée à 9<sup>èm</sup> de la chambre. L'électroscope était protégé du rayonnement par un mur de plomb de 5<sup>cm</sup>, 5 interposé. Les lames absorbantes étaient placées contre la fenêtre de la chambre d'ionisation.

On sait que l'intensité I d'un faisceau complexe de radiations supposées homogènes,  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ , ...,  $I_n$ , ayant pour valeur  $I_0$  au sortir de la source, est modifiée d'après la formule suivante par une épaisseur x de substance absorbante :

$$I = I_1 e^{-\mu_1 x} + I_2 e^{-\mu_2 x} + I_3 e^{-\mu_3 x} + \ldots + I_n e^{\mu_n x}.$$

 $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$  étant les coefficients d'affaiblissement (phénomènes superposés de dispersion et d'absorption), relatifs à la fois à la substance considérée et à chaque radiation composante homogène.

La quantité  $\log \frac{1}{I_0} = f(x)$  donne lieu à une fonction qui décroît rapidement au début, et finit, pour une certaine valeur de x, par devenir linéaire.

A ce moment-là, le terme relatif au plus petit coefficient  $\mu_i$  (rayonnement le plus pénétrant) est prépondérant, tous les autres étant devenus, devant lui, négligeables.

En opérant comme je viens de l'indiquer, j'ai obtenu les résultats suivants :

1º Quelle que soit la filtration préalable, la portion rectiligne de la courbe  $\operatorname{Log} \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I_0}} = f(x)$  débute pour l'épaisseur x précisément atteinte dans chaque cas par la nécrose. Ce phénomène, qui est constant, fait prévoir, pour cette action biologique, l'existence d'une cause unique indépendante de la filtration et responsable de la nécrose. J'ai tenté de déterminer les caractéristiques physiques de ce rayonnement responsable.

On peut en première approximation diviser le rayonnement en deux portions : 1° un rayonnement nécrosant, non homogène, très absorbable (partie curviligne de la courbe); 2° un rayonnement non nécrosant sensiblement homogène et très pénétrant (partie rectiligne de la courbe).

2º Pour chaque filtration particulière, si l'on a soin de prendre en abscisses des épaisseurs x évaluées en masse par centimètre carré, les courbes, obtenues avec le muscle, l'eau, le liège, coïncident. La courbe de l'aluminium est à peu près superposable aux premières, ce qui ne se produit pas pour les substances lourdes: plomb, platine, etc., où s'introduit l'influence du rayonnement secondaire.

3º Les courbes obtenues et les valeurs numériques qui en résultent (qui seront données ultérieurement) montrent bien, en effet, que certains rayons paraissent seuls responsables du phénomène de nécrose, de sorte que, sous certaines réserves que j'indiquerai, on peut définir le rayonnement nécrosant. Il s'ensuit qu'en éliminant ces rayons (primaires ou secondaires) et tous corps susceptibles de les engendrer par rayonnement secondaire, on se mettra à l'abri du phénomène de nécrose. Il suffira, d'après le paragraphe 2º, pour éliminer ces rayons nécrosants, d'employer des filtres secondaires de densité voisine de 1 en couches au moins égales dans chaque cas aux épaisseurs nécrosées, fait que l'usage a précisément consacré en thérapeutique.

4° Pour les filtrations par 1<sup>mm</sup> et 1<sup>mm</sup>,5 de platine, les courbes et les résultats numériques montrent que le rayonnement nécrosant est uniquement engendré par le platine. Ce dernier absorbe intégralement tout ce que le rayonnement primaire pouvait contenir de nécrosant.

Pour les filtrations plus faibles, le rayonnement nécrosant est la somme d'un rayonnement primaire échappé à l'action absorbante du filtre et d'un rayonnement secondaire engendré par le filtre.

La séance est levée à 16<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS DANS LES SÉANCES DE FÉVRIER 1923.

Ministère des Travaux publics. Mémoires pour servir à l'explication de la Carte géologique détaillée de la France. Le Jura, par Emm. de Margerie. Première Partie: Bibliographie sommaire du Jura français et suisse (orographie, tectonique et morphologie), avec planches: tome I, planches I, II, XXVIII, XXIX et XXX. 1 vol. 32°m, 5 et une chemise de planches 52°m. (Présenté par M. F. Termier.)

Service hydrographique de la Marine, 1913. Carte de pêche établie avec le concours de l'Office scientifique et technique des pêches maritimes et d'après les Close's Fisherman's Charts et les Cartes de pêche danoise. Mer du Nord, partie sud, 1922; partie nord, 1923, par J.-B. Charcor. Paris, 2 feuilles, 68cm × 100cm. (Présenté par M. Joubin.)

The Mineralogy of Pennsylvania, by Samuel G. Gordon. Philadelphia, Special publication. No 1 the Academy of Natural Sciences, 1922; 1 vol. 25cm.

Louis Ranvier (1835-1922). Notice biographique, par J. Jolly. Extrait des Archives d'Anatomie microscopique. Paris, Masson et Cie, s. d.; 1 fasc. 25cm. (Présenté par M. Henneguy.)

L'utilisation de la chaleur solaire aux colonies, par E. Doublet. Bordeaux, Institut colonial, 1923; 1 fasc. 24cm. (Présenté par M. Bigourdan.)

Alphonse Laveran, sa vie, son œuvre, par Marie Phisalix. Paris, Masson et Cie, 1923; 1 vol. 25cm. (Présenté par M. Mesnil.)

Les méthodes d'étude des alliages métalliques, par Leon Guillet. Paris, Dunod, 1923; 1 vol. 25cm. (Présenté par M. Le Chatelier.)

Union astronomique internationale. Commission de l'Heure. Rapport annuel sur les travaux effectués par le Bureau international de l'Heure en 1922, par G. Bigourdan. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1923; 1 fasc. 25cm.

Union internationale de la Chimie pure et appliquée. Premier rapport de la Commission internationale des éléments chimiques. Tables internationales des isotopes et des éléments radioactifs, 1923. Paris, 1 fasc. 26cm. (Présenté par M. Urbain.)

Matériaux de construction; pierres, par A. Mesnager. Paris, J.-B. Baillière, 1923; 1 vol. 23cm.

The New Heavens, by George Ellery Hale. New-York and London, Charles Scribner's, 1922; 1 vol. 20cm.

Life Histories of North American Petrels and Pelicans and their Allies, by ARTHUR CLEVELAND BENT. Washington, Smithsonian Institution. United States National Museum. Bulletin 121, 1922; 1 vol. 25cm.

Electrodynamic wawe-theory of physical forces. Volume II: New theory of the aether, by T. J. J. See. London, Wheldon et Wesley, 1922; 1 vol. 29cm.

Cours de Mécanique céleste, par H. Andover. Tome I. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1923; 1 vol. 25cm.

Critique des théories einsteiniennes. La relativité et la loi de l'attraction universelle, par H. Duport. Dijon, Maurice Darantière, 1923; 1 vol. 25°m.

Carte de la vallée de Sales et du cirque des Fonts (Alpes calcaires du Faucigny) à l'échelle du 20 000°, par Robert Perret. Paris, Henry Barrère, 1922; 1 vol. de texte, 29°m et une carte 63°m × 71°m. (Présenté par M. Termier,)

Considérations sur l'être vivant. Troisième Partie : La Characée considérée au point de vue orthobiontique. Beauvais, Dumontier et Hagué, 1922; 1 vol. 25cm.

Contribution à l'histoire de l'Anatomie (dissection, vivisection), par Adrien Blanchet. Extrait du II<sup>e</sup> Congrès d'histoire de la Médecine. Évreux, Ch. Hérissey, 1922; 1 fasc. 26<sup>cm</sup>.

Military Industries of Japan, by Ushisaburo Kobayashi. New-York, Oxford, University Press, 1922; 1 vol. 25cm.

Discours de M. Max Laubeuf. Discours de M. Léon Guillet. Évolution scientifique de la métallurgie. Extrait du procès-verbal de la séance du 12 janvier 1923 de la Société des Ingénieurs civils de France. Paris, 19, rue Blanche, 1923; 1 fasc. 23cm. (Présenté par M. Le Chatelier.)

### ERRATA.

## (Séance du 5 mars 1923.)

Note de M. B. Salomon, Sur les analogies gyroscopiques des machines électriques synchrones et asynchrones:

Page 3, dernière ligne de la couverture, au lieu de machines d'induction, lire machines électriques.

# (Séance du 12 mars 1923.)

Note de M. Mandelbrojt, Sur les séries de Taylor qui ont des lacunes :

Page 730, au lieu de

20

 $\sum_{i=1}^{\infty} x^{\lambda_{n_i+1}},$ 

lire

 $\sum_{n=1}^{\infty} x^{\lambda_{n_i+1}}.$ 

20